

KR98024908/PN

L2 ANSWER 1 OF 1 WPINDEX (C) 2002 THOMSON DERWENT

ACCESSION NUMBER: 1998-181528 [17] WPINDEX

DOC. NO. NON-CPI: N1998-143713

DOC. NO. CPI: C1998-058305

TITLE: Apparatus for reducing concentration of carbon monoxide
in hydrogen-rich gas - includes selective oxidation unit
containing predetermined amount of oxidation catalyst

and

catalyst amount control unit for regulating the amount
of

catalyst actually used.

DERWENT CLASS: E36 H06 X16

INVENTOR(S): AOYAMA, S

PATENT ASSIGNEE(S): (TOYT) TOYOTA JIDOSHA KK

COUNTRY COUNT: 21

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN	IPC
EP 833401	A2	19980401	(199817)*	EN	55	H01M008-06	
R: AT BE CH DE DK ES FI FR GB GR IE IT LI LU MC NL PT SE							
JP 10101302	A	19980421	(199826)		32	C01B003-58	
KR 98024908	A	19980706	(199927)			H01M008-06	<--
US 6290913	B1	20010918	(200157)			G05D007-00	
KR 286414	B	20010416	(200218)			H01M008-06	

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 833401	A2	EP 1997-116558	19970923
JP 10101302	A	JP 1996-274113	19960924
KR 98024908	A	KR 1997-48479	19970924
US 6290913	B1	US 1997-935899	19970923
KR 286414	B	KR 1997-48479	19970924

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
KR 286414	B Previous Publ.	KR 98024908

PRIORITY APPLN. INFO: JP 1996-274113 19960924

INT. PATENT CLASSIF.:

MAIN: C01B003-58; G05D007-00; H01M008-06

SECONDARY: B01J023-42; C10K003-04

BASIC ABSTRACT:

EP 833401 A UPAB: 19980428

An apparatus for reducing concentration of carbon monoxide included in a carbon monoxide-containing hydrogen-rich gas consists of: (i) a carbon monoxide selective oxidation reaction unit including a predetermined amount of a catalyst for accelerating a selective oxidation reaction of carbon monoxide, (ii) oxidising gas introduction unit for introducing an oxidising gas containing oxygen for oxidising carbon monoxide into the reaction unit, (iii) gas supply unit for feeding the hydrogen-rich gas containing carbon monoxide into the reaction unit and (iv) a catalyst amount control unit for regulating an amount of carbon monoxide selective

oxidising catalyst actually involved in the selective oxidation reaction of carbon monoxide amount a total amount of catalyst, based on the amount of carbon monoxide included in the hydrogen-rich gas. A method of reducing

concentration of carbon monoxide in a hydrogen-rich gas is also claimed and comprises: (a) mixing an oxidising gas containing oxygen for

oxidising

carbon monoxide with the hydrogen-rich gas; and (b) utilising a carbon monoxide selective oxidation catalyst to accelerate the selective oxidation reaction of carbon monoxide, thus reducing the concentration of carbon monoxide in the hydrogen-rich gas mixture, and further includes (b-1) regulating an amount of the catalyst actually involved in the reaction based on an amount of carbon monoxide in the hydrogen-rich gas.

USE - For reducing the concentration of carbon monoxide in a hydrogen-rich gas e.g. in a fuel-cell system.

ADVANTAGE - Ensures sufficient catalyst activity for selective oxidation of carbon monoxide thus significantly reducing the concentration

of carbon monoxide in the gas.

Dwg.0/30

FILE SEGMENT: CPI EPI

FIELD AVAILABILITY: AB; DCN

MANUAL CODES: CPI: E11-Q01; E11-Q02; E11-R04; E31-A02; E31-N05B; H06-A

EPI: X16-C17

특1998-024908

(19) 대한민국특허청(KR)
(12) 공개특허공보(A)

(51) Int. Cl.⁶
H01M 8/06

(11) 공개번호 특1998-024908
(43) 공개일자 1998년 07월 06일

(21) 출원번호	특1997-048479
(22) 출원일자	1997년 09월 24일
(30) 우선권주장	96-274113 1996년 09월 24일 일본 (JP)
(71) 출원인	도요타 지도샤(주) 와다 아키히로
	일본 아이치켄 도요다시 도요다조 1
(72) 발명자	마오야마 사토시
	일본 아이치켄 도요다시 도요다조 1도요타 지도샤(주)내
(74) 대리인	이병호, 최달웅

심사청구 : 있음

(54) 일산화탄소 농도 저감 장치 및 일산화탄소 농도 저감 방법

요약

촉매의 일산화탄소 선택 산화 활성이 충분해지는 온도 범위에서 진행되는 역시프트 반응에 기인한 생성되는 일산화탄소를 저감하며, 일산화탄소 농도가 매우 낮은 수소 리치 가스를 제공하는 것으로서, 연료 전지 시스템(10)의 연료 개질 장치(30)는 재질부(32)와 CO 선택 산화부(34)를 접속하는 개질 가스 공급관(36)에 가스 유량 센서(37)를 구비하고 있다. 제어부(70)는 가스 유량 센서(37)로부터의 검출 신호를 기초로 CO 선택 산화부(34)가 구비한 3개의 밸브에 구동 신호를 출력한다. CO 선택 산화부(34)는 일산화탄소 선택 산화 촉매를 충전한 3개의 반응실을 가지고 있고, 상기 3개의 밸브의 개폐상태를 전환함으로써, CO 선택 산화부(34)에 공급된 개질 가스가 통과하는 반응실의 수를 증감한다. 이에 따라, CO 선택 산화부(34)에 공급되는 개질 가스량에 따라 일산화탄소 선택 산화 촉매량을 증감할 수 있다.

도표

도 1

명세서

도면의 주요한 설명

- 도 1은 본 발명의 바람직한 일실시예인 연료 전지 시스템(10)의 구성을 보인 블록도.
- 도 2는 연료 전지(20)의 단위셀(28)의 구성을 보인 단면 모식도.
- 도 3은 일산화탄소 센서(40)의 구성을 보인 단면도.
- 도 4는 제1실시예의 CO 선택 산화부(34)의 구성을 보인 설명도.
- 도 5는 CO 선택 산화부내부를 통과하는 개질 가스의 일산화탄소 농도의 변동 상태를 보인 설명도.
- 도 6은 CO 선택 산화부(34)에 공급된 개질 가스 유량과, 분류된 영역의 관계를 보인 설명도.
- 도 7은 CO 선택 산화부(34)에서 촉매량을 제어하는 방법을 보인 흐름도.
- 도 8은 제2실시예의 CO 선택 산화부(34A)의 구성을 보인 설명도.
- 도 9는 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)의 구성을 보인 설명도.
- 도 10은 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)에 구비된 마스크(87A)의 형상을 보인 설명도.
- 도 11은 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)에서 제어된 마스크 개구율과 개질 가스 유량의 관계를 보인 설명도.
- 도 12는 CO 선택 산화부(34B)에서 개구율을 제어하는 방법을 보인 흐름도.
- 도 13은 제4실시예의 CO 선택 산화부(34C)의 구성을 보인 설명도.
- 도 14는 제5실시예의 CO 선택 산화부(34D)의 구성을 보인 설명도.
- 도 15는 CO 선택 산화부내를 통과하는 개질 가스의 일산화탄소 농도의 변동 상태를 촉매 온도에 따라 보인 설명도.
- 도 16은 역시프트 반응의 활성과 촉매 온도의 관계를 보인 설명도.
- 도 17은 산화 활성과 촉매 온도의 관계를 보인 설명도.

도 18은 개질 가스내의 일산화탄소 농도가 가장 저감되는 위치가 CO 선택 산화부 출구 부근으로 되었을 때의 촉매 온도와, 개질 가스 유량의 관계를 보인 설명도.

도 19는 CO 선택 산화부(34E)에서 촉매 온도를 제어하는 방법을 보인 흐름도.

도 20은 제7실시예의 CO 선택 산화부(34F)의 구성을 보인 설명도.

도 21은 CO 선택 산화부(34F)에서 촉매 온도를 제어하는 방법을 보인 흐름도.

도 22는 제8실시예의 연료 전지 시스템(108)의 구성을 보인 블록도.

도 23은 루테튬 촉매의 메탄화 활성과, 촉매 온도의 관계를 보인 설명도.

도 24는 제8실시예의 메탄화부(94)에 공급되는 가스내의 일산화탄소 농도와, 이 가스내의 일산화탄소를 충분히 메탄화하기 위한 촉매의 최저 온도의 관계를 보인 설명도.

도 25는 메탄화부(94)에서의 촉매 온도를 제어하는 방법을 보인 흐름도.

도 26은 제9실시예의 CO 선택 산화부(34H)의 구성을 보인 설명도.

도 27은 제9실시예의 변형예인 CO 선택 산화부(34I)의 구성을 보인 설명도.

도 28은 촉매가 가지고 있는 역시프트 반응의 활성 및 메탄화 활성화, 촉매 온도의 관계를 보인 설명도.

도 29는 제11실시예의 CO 선택 산화부(34K)의 구성을 보인 설명도.

도 30은 CO 선택 산화부(34K)에 도입된 산화 가스량을 제어하는 방법을 보인 흐름도.

도면의 주요부분에 대한 부호의 설명

10, 10A, 10E, 10F, 10G, 10H, 10J, 10K: 연료 전지 시스템

12: 메탄올 탱크 14: 물탱크

16: 제1분기로 16B, 17B, 18B, 19B: 밸브

17: 원연료 공급로 18: 연료공급로

19: 제2분기로 20: 연료 전지

21: 전해질막 22: 애노드

23: 캐소드 24, 25: 분리기

24P: 연료 가스 유로 25P: 산화 가스 유로

28: 단위셀 30: 연료 개질 장치

32: 개질부

34, 34A, 34B, 34C, 34D, 34E, 34F, 34H, 34I, 34J, 34K: CO 선택 산화부

35: 온도센서 36: 가스 공급로

36: 개질 가스 공급로 36: 개질 가스 공급로

36A: 제1접속로 36B: 제2접속로

36a: 장척부 37, 37B: 가스 유량 센서

38, 38B: 송풍기 39: 도입관

40, 40B: 일산화탄소 센서 41: 전해질막

42, 44: 전극 46, 48: 금속판

50, 52: 홀더 50T, 52T: 검출단자

50B, 52B: 나사 50a, 52a: 플랜지

54a, 54b: 나사 54: 접연성부재

56: O링 57: 통로부재

58: 가스 유입 통로 60: 전기회로

62: 전압계 64: 저항기

70: 제어부 72: CPU

74: ROM 76: RAM

78: 입출력 포트 80: 제1반응실

80A, 81A, 82A: 개질 가스 배출로 80B, 81B, 82B: 밸브

81: 제2반응실 81A: 개질 가스 배출로

81B:밸브82:제3반응실
83:반응실83A,84A,85A:개질 가스 배출로
83B,84B,85B:밸브86,88:반응실
87:가동식 마스크87A:마스크
88A,89A,90A:개질 가스 분기로88B,89B,90B:밸브
88C,89C,90C:연료 가스 분기로88D,89D,90D:밸브
91:반응실92,93:일산화탄소 센서
94:메탄화부

발명의 상세한 설명

발명의 목적

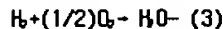
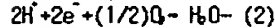
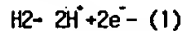
발명이 속하는 기술 및 그 분야의 종래기술

본 발명은 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치 및 일산화탄소 농도 저감 방법에 관한 것이다.

[종래 기술]

종래, 상기와 같은 일산화탄소 농도 저감 장치로서는 알루미늄 등의 담체(擔體) 상에 담지(擔持)된 Au/F₂O₃로 구성된 촉매를 가지고 있는 장치가 제안되어 있다(예컨대, 일본 특개평 7-185303, 일본 특개평 7-196302 공보 등). 상기 장치에 수소 리치 가스와 소정량의 산소를 도입하면, Au/F₂O₃로 이루어진 촉매가 수소의 산화 반응에 우선하여 일산화탄소의 산화 반응을 촉진하고, 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저하시킬 수 있다.

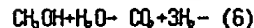
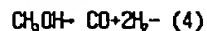
상기와 같은 일산화탄소 농도 저감 장치는 예컨대, 고체 고분자형 연료 전지나 인산형 연료 전지 등을 구비하고 있는 연료 전지 시스템에 이용된다. 이하에 이들의 연료 전지에서 일어나는 전기화학 반응을 나타낸다.



식(1)은 연료 전지의 애노드에서의 반응을 나타내고, 식(2)는 연료 전지의 캐소드에서의 반응을 나타내며, 식(3)은 전지 전체에서 행해지는 반응을 나타낸다.

여기에 나타낸 바와 같이, 연료 전지의 전지 반응을 진행시키기 위해서는 그 음극측에 수소를 함유하고 있는 연료 가스를 공급하고, 그 양극측에 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 공급할 필요가 있다. 이때, 이들의 가스내에 일산화탄소가 혼재되어 있으면, 혼재된 일산화탄소가 연료 전지에 구비된 백금 촉매에 흡착하여 촉매로서의 기능을 저하시킨다. 산화 가스로서는 통상적으로 공기 등을 이용하기 때문에 촉매 기능을 저하시키는 양의 일산화탄소가 혼재되어 있을 연료는 없지만, 연료 가스에는 소량의 일산화탄소가 혼재되어 있기 때문에 음극측으로 진행되는 수소의 분해 반응이 저해되어 연료 전지의 성능이 저하될 염려가 있다.

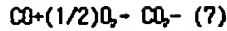
이와 같이, 연료 가스에 일산화탄소가 혼입되는 것은 연료 가스가 탄화수소의 개질(改質)에 의해 생성되는 것에 기인한다. 상기 연료 전지를 구비하고 있는 시스템은 통상적으로 소정의 연료 개질 장치를 구비하고 있으며, 상기 연료 개질 장치에서 탄화수소를 개질하고 수소가 많은 연료 가스를 생성하여 연료 전지의 음극측에 공급하고 있다. 이와 같은 개질 반응의 예로서, 이하에 메탄올을 수증기 개질하는 반응을 나타낸다.



메탄올의 수증기 개질 반응은 식(4)에 나타낸 메탄올의 분해 반응과 식(5)에 나타낸 일산화탄소의 변성(變成) 반응이 동시에 진행되고, 전체적으로 식(6)의 반응이 일어나 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스가 생성된다. 이들 반응이 완전하게 행해지면 최종적으로 일산화탄소가 생기지는 않지만, 실제의 연료 개질 장치에서는 상기 식(5)의 반응을 완전히 행하게 하는 것이 곤란하기 때문에, 연료 개질 장치에서 개질된 연료 가스내에는 부(副)생성물로서의 일산화탄소가 미량 포함된다.

따라서, 연료 전지에 연료 가스를 공급할 때에는 상기 일산화탄소 농도 저감 장치에 의해 연료 가스내의 일산화탄소 농도의 저감을 꾀하고 있다. 일산화탄소 농도 저감 장치내에서 진행되는 일산화탄소의 산화 반응을 이하의 식(7)에 나타낸다. 또한, 연료 전지에 공급되는 연료 가스내에 허용되는 일산화탄소 농도는 일산화형 연료 전지의 경우는 수 ppm 정도 이하이고, 고체 고분자형 연료 전지의 경우에는 수 ppm 정도

이하이다.



상기와 같은 일산화탄소의 산화 반응을 촉진하는 상기 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 촉매를 이용한 일산화탄소 농도의 저감 반응에서는 충분한 일산화탄소 농도 저감 활성을 나타내는 유효한 온도 범위가 좁은 범위(60 내지 80 °C) 내로 제한되어 있다는 과제가 있었다. 상기 유효 온도 범위 낮은 온도에서는 촉매의 산화 활성이 낮기 때문에 일산화탄소의 산화 반응이 진행되기 어렵고, 일산화탄소 농도가 충분히 저감되지 않는다. 또한, 상기 유효 온도 범위 보다도 높은 온도에서는 연료 가스내에 존재된 미량의 일산화탄소의 선택적인 산화가 행해지기 어렵게 된다. 즉, 풍부하게 존재하는 수소가 산화되어, 일산화탄소의 산화 반응은 충분히 행해지지 않는다.

그 때문에 충분히 일산화탄소의 농도를 저감하기 위해서는 일산화탄소 농도 저감 반응에 제공되는 개질 가스량에 따라 일산화탄소 농도 저감 장치의 내부 온도를 제어함으로써, 일산화탄소 농도 저감 반응을 상기 유효한 온도 범위내에서 진행할 필요가 있었다. 또한, 상기 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 이외에도, 백금, 팔라듐, 로듐 등의 귀금속 촉매가 일산화탄소 농도 저감 촉매로서 공지되어 있지만, 이들은 $\text{Au}/\text{Fe}_2\text{O}_3$ 보다 유효 온도 범위가 넓다. 예컨대, 일산화탄소 농도를 저감한 개질 가스를 공급 받은 연료 전지를 차량 구동용 전원으로서 이용하는 경우 등은 부하의 변동이 심하고, 부하의 변동에 따라 일산화탄소 농도 저감 장치로 처리해야 할 개질 가스량도 크게 증감하게 되지만, 상기된 바와 같은 높은 활성을 나타내는 유효 온도 범위가 넓은 일산화탄소 농도 저감 촉매를 이용하면, 일산화탄소 농도 저감 장치내의 온도를 제어하여, 촉매가 높은 활성을 나타내는 온도 범위내에서 일산화탄소 농도 저감 반응을 행하는 것이 보다 용이해진다.

본 발명이 이루고자 하는 기술적 과제

하지만, 일산화탄소 농도 저감 장치 내부의 온도를 촉매가 높은 활성을 나타내는 온도 범위내로 유지하여도, 일산화탄소 농도가 충분히 저감되지 않는 경우가 있었다. 이것은 상기 일산화탄소 농도 저감 촉매가 일산화탄소의 생성 반응을 촉진하는 활성을 가지고 있는 것에 기인하고 있다. 즉, 상기 일산화탄소 농도 저감장치에서는 식(7)에 나타난 일산화탄소의 산화 반응 이외에, 이미 기술한 식(5)에 나타난 일산화탄소의 변성 반응(이하, 시프트 반응이라 함) 및 식(5)의 역반응(이하, 역시프트 반응이라 함)이 일어난다. 상기 역시프트 반응에 의해 일산화탄소의 생성이 행해진다. 식(5)에 나타난 일산화탄소의 변성 반응의 역반응을 이하의 식(8)에 나타낸다. 여기서, 식(5)의 시프트 반응은 발열 반응이며, 식(8)의 역시프트 반응은 흡열 반응이다.



상기 식(5) 및 식(8)에 나타난 반응은 가역 반응으로서, 반응을 및 생성물을 구성하는 것 중 어느 하나의 물질의 농도나 주위 온도 등이 변하여 평형이 이동되면, 식(5)과 식(8)에 나타난 반응중의 하나의 반응이 활발하게 된다. 통상적으로, 이미 기술된 일산화탄소 선택 산화 촉매의 일산화탄소 선택 활성이 충분해지는 온도 범위(예컨대, 백금 촉매의 경우에 100 내지 160 °C)에서는 흡열 반응인 식(8)의 역시프트 반응이 진행되어 일산화탄소가 생성된다.

여기에서, 식(7)에 나타난 일산화탄소의 산화 반응이 충분히 진행되고 있는 경우에는 식(7)의 일산화탄소의 산화 반응에 비하면, 식(8)의 역시프트 반응은 거의 진행하지 않기 때문에 개질 가스내의 일산화탄소 농도는 충분히 저감된다.

하지만, 일산화탄소 농도 저감 장치에 공급된 개질 가스가 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과하여 배출될때에 배출되는 것보다 빠르게 일산화탄소의 산화반응이 종료된 경우에는, 산화 반응이 종료한 후 배출되기까지는 식(8)의 역시프트 반응만이 진행되고, 이와 같이 생성된 일산화탄소량은 일산화탄소 농도를 수 ppm 정도로 저감하는 것이 요구되는 경우에는 무시할 수 없게 된다. 통상적으로, 일산화탄소의 산화 반응에 사용하는 산소는 일산화탄소 농도 감소 장치에 공급되는 개질 가스량에 따른 양이 미리 개질 가스에 도입되기 때문에, 일산화탄소의 산화 반응이 종료한 시점에서 산소는 모두 사용되고, 일산화탄소의 산화 반응의 종료 후에 진행된 역시프트 반응으로 생성된 일산화탄소가 다시 식(7)의 산화 반응에 의해서 소비되지 않고, 일산화탄소 농도 감소 장치에서는 상기 역시프트 반응으로 생성된 일산화탄소를 포함하고 있는 개질 가스가 연료 전지에 공급된다.

이와 같이, 종래의 일산화탄소 농도 저감 장치는 그 내부 온도를 일산화탄소 산화 활성이 높은 온도 범위에 유지한 경우에도, 상기 역시프트 반응에 의해 생성된 일산화탄소 때문에 일산화탄소 농도의 감소가 불충분하게 되는 일이 있었다.

특히, 연료 전지에 접속된 부하량이 변동하여 일산화탄소 농도 감소 장치의 처리량이 변동하는 경우에는 일산화탄소 농도 저감 장치에서의 공간 속도가 변함으로써 상기 역시프트 반응의 폐해가 커지는 경우가 있다. 여기에서, 공간 속도란, 단위 촉매 부피당 공급 가스 부피를 단위 시간당으로 나타낸 것으로, 단위 h^{-1} 으로 나타낸다. 상기 부하가 작아짐에 따라 일산화탄소 농도 저감 장치의 처리량이 저감되어 공간 속도가 느려지면, 일산화탄소 산화 반응에 제공되는 개질 가스량에 비해 촉매량이 과잉되고, 이미 기술된 바와 같이 빠르게 일산화탄소 산화 반응이 종료되어 역시프트 반응에 의해 생성되는 일산화탄소량이 증가된다. 원래, 부하가 커져 일산화탄소 농도 저감 장치에서의 공간 속도가 빨라지면, 촉매의 처리 능력에 비해 공급되는 개질 가스량이 과잉량으로 되기 때문에, 일산화탄소의 선택 산화 반응이 충분히 행해지기 전에 개질 가스가 일산화탄소 농도 감소 장치로부터 배출되고, 산화되지 않고 잔류하는 일산화탄소를 포함하고 있는 개질 가스가 연료 전지로 공급된다.

본 발명의 일산화탄소 농도 저감 장치 및 일산화탄소 농도 저감 방법은, 이러한 문제를 해결하여, 촉매의 일산화탄소 선택 산화 활성이 충분해지는 온도 범위에서 진행되는 역시프트 반응에 기인하여 생성되는 일산화탄소를 저감하고, 일산화탄소 농도가 매우 낮은 수소 리치 가스를 안정하게 제공하는 것을 특

적으로 하며, 다음 구성을 채용하였다.

발명의 구성 및 작용

본 발명의 제1 일산화탄소 농도 저감 장치는 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치로서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접촉되어 있고; 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소의 선택 산화 반응에 관계하는 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 양을 증감하는 촉매량 제어 수단을 구비하고 있는 것을 요지하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 일산화탄소 농도 저감 장치는 산화 가스 도입 수단이, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산화 가스를 도입한다. 이 산화 가스를 도입한 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 반응부가 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과한다.

여기에서, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서는 촉매량 제어 수단에 의해, 상기 수소 리치 가스량의 일산화탄소의 선택 산화 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 량이, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량에 따라 증감된다.

이러한 일산화탄소 농도 저감 장치에 의하면, 수소 리치 가스량의 일산화탄소의 선택 산화 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 량은 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량에 따른 양으로 제어되기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 수소 리치 가스의 공간 속도는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 충분히 저감가능한 적절한 크기로 되어, 수소 리치 가스량의 일산화탄소 농도를 충분히 저감할 수 있다. 즉, 공간 속도가 지나치게 작기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서 일산화탄소 선택 산화 반응이 빠르게 종료되고, 역시프트 반응을 위해 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도가 상승하지 않게 된다. 또한, 공간 속도가 지나치게 빠르기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서의 일산화탄소 선택 산화 반응이 부족하여, 원하지 않는 양의 일산화탄소가 산화되지 않고 수소 리치 가스내에 잔류하지 않게 된다.

본 발명의 제1 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매를 구비한 2개 이상 분할된 일산화탄소 선택 산화부로 구성되어 있고, 상기 촉매량 제어 수단은 상기 각 분할된 일산화탄소 선택 산화부의 상기 수소 리치 가스의 도입부 및/또는 일산화탄소 농도가 저감될 수소 리치 가스가 배출되는 상기 각 분할된 일산화탄소 선택 산화부의 출구부의 개폐 상태를 제어함으로써, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로 한 소정 개수의 상기 일산화탄소 선택 산화부에만 상기 수소 리치 가스를 공급하는 구성도 적합하다.

이러한 일산화탄소 농도 저감 장치에서는 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소의 선택 산화 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 량을 증감할때, 상기 촉매량 제어 수단은 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부를 구성하는 2 이상 분할된 일산화탄소 선택 산화부에서의 상기 수소 리치 가스의 도입부 및/또는 일산화탄소 농도가 저감될 수소 리치 가스가 배출되는 상기 각 분할된 일산화탄소 선택 산화부의 출구부의 개폐 상태를 제어함으로써, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로 한 소정 개수의 상기 일산화탄소 선택 산화부에만 상기 수소 리치 가스를 공급한다. 따라서, 상기 일산화탄소 선택 산화부에서의 상기 수소 리치 가스의 도입부 및/또는 상기 각 분할된 일산화탄소 선택 산화부의 출구부의 개폐 상태를 제어하도록 하는 간단한 구성에 의해, 용이하게 촉매량을 제어할 수 있다.

또한, 본 발명의 제1 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 작용으로 일산화탄소 농도가 저감된 수소 리치 가스를 외부로 배출하기 위한 가스 배출구를 상기 수소 리치 가스의 통과 방향을 따라 복수개 배치하여 구성되어 있고, 상기 촉매량 제어 수단은 상기 가스 배출구를 전환함으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에서 상기 수소 리치 가스의 일산화탄소 농도를 저감하는데 이용되는 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 영역을 증감하는 구성도 적합하다.

이러한 일산화탄소 농도 저감 장치에서는 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소의 선택 산화 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량을 증감할때, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부가 상기 수소 리치 가스의 통과 방향을 따라 복수개 설치된 가스 배출구를 전환함으로써, 일산화탄소 농도의 저감에 이용되는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 영역을 증감한다. 따라서, 가스 배출구를 전환하도록 하는 간단한 구성에 의해, 용이하게 촉매량을 제어할 수 있다.

본 발명의 제2 일산화탄소 농도 저감 장치는, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 온도에 의존하는 일산화탄소 선택 산화활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매를 구비한 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접촉되어 형성되어 있고, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 제어함으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과하는 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화 반응을, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 출구부에서 종료하는 상태에 근접시키는 촉매활성 제어수단을 구비하고 있는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제2 일산화탄소 농도 저감 장치는 산화 가스 도입 수단이 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입한다. 이 산화 가스를 도입한 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 반응부가 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과한다. 이때, 촉매 활성 제어 수단은 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온

도를 제어하여, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과하는 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화 반응을, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 출구부에서 종료하는 상태에 근접시킨다.

이러한 일산화탄소 농도는 저감 장치에 의하면, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과하는 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화 반응이, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 출구부에서 종료하는 상태에 근접하기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응이 빠르게 종료하여 역시프트 반응에 의해서 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도가 상승하거나, 일산화탄소 선택 산화 반응이 부족하여, 원하지 않는 양의 일산화탄소가 산화되지 않고 수소 리치 가스내에 잔류하지 않게 된다.

본 발명의 제2 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 촉매활성 제어수단을 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로, 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과하여 종료된 시점에서 일산화탄소의 선택 산화 반응이 완료되는 조건으로서의 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 예측하는 산화 반응 온도 예측 수단과, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 승강시킴으로써, 해당 산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 상기 산화 반응 온도 예측수단에 의해서 예측된 온도에 근접시키는 촉매온도 제어 수단으로 된 구성도 적합하다.

이러한 구성의 일산화탄소 농도 저감 장치에서는 산화 반응 온도 예측 수단이, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로, 해당 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과하여 종료된 시점에서 일산화탄소의 선택 산화 반응이 완료되는 조건으로서의 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 예측한다. 또한, 촉매 온도 제어 수단이, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 승강시킴으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 상기 산화 반응 온도 예측 수단에 따라 예측된 온도에 근접시킨다. 따라서, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량이 변동하는 경우에도, 변동한 일산화탄소량에 따라 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 온도가 제어되고, 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과하여 종료된 시점에서 일산화탄소의 선택 산화 반응이 완료가 되는 상태를 유지할 수 있다.

또한, 본 발명의 제2 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 촉매활성 제어 수단은 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 내부에서, 상기 수소 리치 가스의 통과 방향을 따라 설치된 복수의 일산화탄소 농도 센서와, 상기 복수의 일산화탄소 농도 센서가 검출한 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부 내부에서의 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도의 변화상태를 기초로, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 승강시키는 촉매온도 제어 수단으로 구성된 것도 무방하다.

이러한 구성의 일산화탄소 농도 저감 장치에서는 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 내부에서, 상기 수소 리치 가스의 통과 방향을 따라 배치된 복수의 일산화탄소 농도 센서가, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부 내부에서의 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도의 변화 상태를 검출한다. 또한, 촉매 온도 제어 수단이, 상기 검출 결과를 기초로, 상기 선택 산화 촉매의 온도를 승강시킨다. 따라서, 선택 산화 촉매 표면을 통과한 후의 수소 리치 가스에서, 일산화탄소 농도의 저감 상태가 불충분한 경우에, 일산화탄소 선택 산화 반응이 부족하거나, 과잉의 역시프트 반응이 진행되고 있는지의 여부를 용이하게 판단할 수 있어, 일산화탄소 선택 산화 촉매에서 적절한 온도 제어를 행할 수 있다.

본 발명의 제3 일산화탄소 농도 저감 장치는 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치에서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접속되어 있고; 일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 촉매를 가지고 있고, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에서 일산화탄소가 선택적으로 산화되는 상기 수소 리치 가스를 공급받아, 상기 메탄화 촉매의 표면에 상기 공급된 수소 리치 가스를 통과시키는 메탄화 반응 부를 구비하고 있는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제3 일산화탄소 농도 저감 장치는 산화 가스 도입 수단이 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입한다. 이 산화 가스를 도입한 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 반응부가 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과한다. 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과한 수소 리치 가스는 또한, 메탄화부가 가지고 있는 메탄화 촉매의 표면을 통과한다.

이러한 일산화탄소 농도 저감 장치에 의하면, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 반응에 제공된 후, 또한 일산화탄소의 메탄화 반응에 제공된다. 따라서, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 일산화탄소 농도의 저감 상태가 불충분한 경우에도, 산화되지 않고 잔류한 일산화탄소가 메탄화될 수 있어, 수소 리치 가스의 일산화탄소 농도를 충분히 저감할 수 있다.

본 발명의 제4 일산화탄소 농도 저감 장치는 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접속되어 있고; 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는 일산화탄소 선택 산화 활성과 동시에, 일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 활성을 가지고 있는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제4 일산화탄소 농도 저감 장치에서는 산화 가스 도입 수단이 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입한다. 이 산화 가스를 도입한 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부로서, 일산화탄소 선택 산화 활성과 동시에 일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부를 통과한다.

이러한 일산화탄소 농도 저감 장치에 의하면, 수소 리치 가스에 함유되어 있는 일산화탄소는 일산화탄소 선택 산화 반응에 추가하여, 메탄화 반응에 의해서도 소비될 수 있다. 또한, 일산화탄소 선택 산화 반응

부내에서, 일산화탄소 선택 산화 반응이 빠르게 종료하여, 역시프트 반응에 의해서 일산화탄소가 생성되는 경우에도, 생성된 일산화탄소가 메탄화 반응에 제공되기 때문에, 일산화탄소 농도가 매우 낮은 수소 리치 가스를 얻을 수 있다. 또, 일산화탄소 선택 산화 반응부가 구비된 일산화탄소 선택 산화활성 및 메탄화 활성을 동일한 촉매가 양방향의 활성을 가지고 있어도 되고, 다른 촉매가 각각 어느 하나의 활성을 가지고 있고 있어도 된다.

본 발명의 제5 일산화탄소 농도 저감 장치는 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를, 상기 수소 리치 가스탕에 따라 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접촉되어, 형성되어 있고; 상기 산화 가스 도입 수단은 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량 및 온도와, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 상기 수소 리치 가스의 공간 속도에 관한 정보를 기초로, 상기 수소 리치 가스가 당초부터 함유된 일산화탄소에 부가하여, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서 2차적으로 생성되는 일산화탄소도 산화가능하게 하는 산화 가스탕을 산출하는 산화 가스탕 산출수단과; 상기 산화 가스탕 산출수단이 산출한 산화 가스탕을 기초로, 상기 수소 리치 가스에 도입하는 산화 가스탕을 결정하는 도입가스탕 결정수단을 구비하고 있는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제5 일산화탄소 농도 저감 장치는 산화 가스 도입 수단이 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입한다. 이때, 산화 가스 도입 수단을 구성하는 산화 가스탕 산출 수단이, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 양 및 온도와, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 상기 수소 리치 가스의 공간 속도에 관한 정보를 기초로, 상기 수소 리치 가스가 당초부터 함유된 일산화탄소에 부가하여, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서 2차적으로 생성되는 일산화탄소도 산화가능하게 하는 산화 가스탕을 산출한다. 또한, 이때, 산화 가스탕 도입 수단을 구성하는 도입 가스탕 결정 수단이, 상기 산화 가스탕 도입 수단이 산출한 산화 가스탕을 기초로, 상기 수소 리치 가스에 도입하는 산화 가스탕을 결정한다.

이와 같이 산화 가스가 도입된 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 반응부가 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과한다.

이러한 일산화탄소 농도 저감 장치에 의하면, 수소 리치 가스탕의 공급량이 저감되어, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 공간 속도가 작아지는 경우에도, 역시프트 반응을 위해 일산화탄소 농도가 상승하는 것을 억제하여 충분히 일산화탄소 농도가 저감된 수소 리치 가스를 얻을 수 있다.

본 발명의 제1 일산화탄소 농도 저감 방법은 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스탕의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법에 있어서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하여, 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시켰을 때에, 상기 수소 리치 가스탕의 일산화탄소량을 기초로, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도의 저감 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 량을 증감시키는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제1 일산화탄소 농도 저감 방법에 의하면, 수소 리치 가스내의 일산화탄소 선택 산화 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량은 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량에 따른 양으로 제어되기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 수소 리치 가스의 공간 속도는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 충분히 저감할 수 있다. 즉, 공간 속도가 지나치게 느리기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서 일산화탄소 선택 산화 반응이 빠르게 종료되어, 역시프트 반응을 위해 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도가 상승하지 않는다. 또한, 공간 속도가 지나치게 빠르기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서의 일산화탄소 선택 산화 반응이 부족하여, 원하지 않는 양의 일산화탄소가 산화되지 않고 수소 리치 가스내에 잔류하지 않는다.

본 발명의 제2 일산화탄소 농도 저감 방법은 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스탕의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법에 있어서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하여, 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성으로서 온도에 의존하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시킬 때에, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 제어함으로써, 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매를 통과하여 종료되었을 때에, 상기 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화반응의 상태를, 반응 종료의 상태에 근접시키는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제2 일산화탄소 농도 저감 방법에 의하면, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 제어함으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과하는 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화 반응이, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 출구부에서 종료하는 상태에 근접되기 때문에, 일산화탄소 선택 산화 반응이 빠르게 종료하여 역시프트 반응에 의해 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도가 상승하거나, 일산화탄소 선택 산화 반응이 부족하여, 원하지 않는 양의 일산화탄소가 산화되지 않고 수소 리치 가스내에 잔류하지 않게 된다.

본 발명의 제3 일산화탄소 농도 저감 방법은 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법으로서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하고, 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시키는 동시에, 일산화탄소를 메탄화하는 활성을 가지고 있는 메탄화 촉매의 표면에, 상기 일산화탄소 선택 촉매에 의해 일산화탄소가 선택적으로 산화된 상기 수소 리치 가스를 통과시키는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제3 일산화탄소 농도 저감 방법에 의하면, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스는 일산화탄소 선택 산화 반응에 제공된 후, 또한 일산화탄소의 메탄화 반응에 제공된다. 따라서, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 일산화탄소 농도의 저감 상태가 불충분한 경우에도, 산

화되지 않고 잔류한 일산화탄소가 메탄화될 수 있어, 수소 리치 가스의 일산화탄소 농도를 충분히 저감하는 것이 가능하게 된다.

본 발명의 제4 일산화탄소 농도 저감 방법은 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법으로서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하여, 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 일산화탄소 선택 산화 촉매와 일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 촉매가 혼재하는 촉매부의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시키는 것을 요지로 하고 있다.

이상과 같이 구성된 본 발명의 제4 일산화탄소 농도 저감 방법에 의하면, 수소 리치 가스에 함유된 일산화탄소는 일산화탄소 선택 산화 반응에 부가하여, 메탄화 반응에 의해서도 소비될 수 있다. 또한, 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서, 일산화탄소 선택 산화 반응이 빠르게 종료되어, 역시프트 반응에 의해 일산화탄소가 생성되는 경우에도, 생성된 일산화탄소는 메탄화 반응에 제공되기 때문에, 일산화탄소 농도가 매우 낮은 수소 리치 가스를 얻을 수 있다.

본 발명의 제5 일산화탄소 농도 저감 방법은 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법으로서, 상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를, 상기 수소 리치 가스량에 따라 도입하여, 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시킬때, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량 및 온도와, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과할때의 상기 수소 리치 가스의 공간 속도에 관한 정보를 기초로, 상기 수소 리치 가스가 당초부터 함유된 일산화탄소에 부가하여, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 하에서 2차적으로 생성되는 일산화탄소 산화가능하게 하는 산화 가스량을 산출하고, 상기 산출한 산화 가스량을 기초로, 상기 수소 리치 가스에 도입하는 산화 가스량을 결정하는 것을 요지로 하고 있다.

상기와 같이 구성된 본 발명의 제5 일산화탄소 농도 저감 방법에 의하면, 수소 리치 가스량의 공급량이 저감되어, 일산화탄소 선택 산화 반응부에서의 공간 속도가 느려진 경우에도, 역시프트 반응을 위해 일산화탄소 농도가 상승하는 것을 억제하여, 충분히 일산화탄소 농도가 저감된 수소 리치 가스를 얻을 수 있다.

본 발명은 이하에 나타내는 다른 양태를 가지는 것도 가능하다. 즉, 본 발명의 다른 양태로서는 수소를 함유하고 있는 연료 가스와 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 공급 받아 기전력을 얻는 연료 전지를 구비하고 있는 연료 전지 시스템으로서, 소정의 탄화수소를 개질하여, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스를 생성하는 연료 개질 장치와, 본 발명의 일산화탄소 농도 저감 장치를 구비한 연료 전지 시스템으로 할 수 있다.

상기와 같이 구성된 연료 전지 시스템에서는 연료 개질 장치에서 소정의 탄화수소를 개질하여 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스를 생성하고, 일산화탄소 농도 저감 장치에 이 수소 리치 가스를 통과시킨다. 일산화탄소 농도 저감 장치는 상기 수소 리치 가스에 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하여, 이 수소 리치 가스를 일산화탄소 선택 산화 반응부에 통과시킴으로써, 상기 산화 가스내의 산소를 사용하여 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소를 상기 수소 리치 가스내의 수소에 우선하여 산화한다. 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하여 얻어진 연료 가스와, 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 공급 받아서, 연료전지는 기전력을 얻는다.

이러한 연료 전지 시스템에 의하면, 연료 전지에 접속된 부하의 크기가 변동하여, 상기 연료 개질 장치 및 상기 일산화탄소 농도 저감 장치에서의 처리량이 변동한 경우에도, 충분히 일산화탄소 농도가 저감된 연료 가스를 연료 전지로 공급할 수 있다.

이상 설명한 본 발명의 구성·작용을 한층더 명확하게 하기 위해서, 이하에 본 발명의 실시예 형태를 실시예에 근거하여 설명한다. 도 1은 본 발명의 바람직한 일 실시예인 연료 전지 시스템(10)의 구성의 개략을 보인 블록도이다. 도 1에 도시된 바와 같이, 연료 전지 시스템(10)은 메탄을 탱크(12)와, 물탱크(14)와, 연료 개질 장치(30)와, 연료 전지(20)를 주된 구성 요소로서 구비하고 있다.

메탄을 탱크(12)는 메탄올을 물탱크(14)는 물을 저장하고 있고, 원연료 공급로(17)를 통해 연료 개질 장치(30)에 메탄올과 물을 공급한다. 연료 개질 장치(30)는 공급된 메탄올 및 물로부터 수소를 함유하고 있는 연료 가스를 생성한다.

연료 전지(20)는 연료 개질 장치(30)가 생성하는 연료 가스와 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 공급 받아 상기 화학 반응을 행하여, 기전력을 얻는다.

여기에서, 연료 전지(20)는 고체 고분자형 연료 전지이고, 단위셀(28)을 복수의 적층한 스택 구조를 구비하고 있다. 도 2는 단위셀(28)의 구성을 모식적으로 보인 단면도이다. 단위셀(28)은 상기 분해절막(21)과, 애노드(22)와, 캐소드(23)와, 분리기(24,25)로서 구성되어 있다.

애노드(22) 및 캐소드(23)는 상기 분해절막(21)을 양측에서 끼워 샌드위치 구조를 이루는 가스 확산 전극이다. 분리기(24,25)는 이 샌드위치 구조를 또한 양측에서 끼우면서, 애노드(22) 및 캐소드(23) 사이에, 연료 가스 및 산화 가스의 유로를 형성한다. 애노드(22)와 분리기(24) 사이에는 연료 가스 유로(24P)가 형성되어 있고, 캐소드(23)와 분리기(25) 사이에는 산화 가스 유로(25P)가 형성되어 있다.

여기에서, 상기 분해절막(21)은 고체 고분자 재료, 예컨대, 불소계 수지에 의해 형성된 프로톤 전도성의 이온 교환막이고, 습윤(濕潤)상태에서 양호한 전기 전도성을 나타낸다. 본 실시예에서는 나피온막(등록상표)을 사용하였다. 전해절막(21)의 표면에는 촉매로서의 백금 또는 백금과 다른 금속으로 된 합금이 도포되어 있다. 촉매를 도포하는 방법으로는 백금 또는 백금과 다른 금속으로 이루어진 합금이 담지된 카본 분말을 제작하여, 이 촉매를 담지한 카본 분말을 적당한 유기용제에 분산시켜, 상기 분해절막(예컨대, 알드리치 케미칼(Aldrich Chemical)사, 나피온 용액(Nafion Solution)을 적당량 첨가하여 페이스트화하고, 전해절막(21)상에 스크린 인쇄하도록 하는 방법을 취하였다. 또는, 상기 촉매를 담지한 카본 분말을 함유하고 있는 페이스트를 막형성하여 시트를 제작하고, 이 시트를 전해절막(21)상에 프레스하는

구성도 적합하다.

애노드(22) 및 캐소드(23)는 동시에 탄소 섬유로 된 실로 만든 카본 크로스에 의해 형성되어 있다. 또한, 본 실시예에서는 애노드(22) 및 캐소드(23)를 카본 크로스에 의해 형성하였지만, 탄소 섬유로 이루어진 카본 펠트에 의해 형성하는 구성도 적합하다.

분리기(24,25)는 가스 불투과성의 전도성 부재, 예컨대, 카본을 압축하여 가스 불투과로 한 치밀질 카본에 의해 형성되어 있다. 분리기(24,25)는 그 표면에 소정 형상의 리브(rib)부가 형성되어 있고, 기술한 바와 같이, 분리기(24)는 애노드(22)의 표면에 연료 가스 유로(24P)를 형성하고, 분리기(25)는 캐소드(23)의 표면에 산화 가스 유로(25P)를 형성한다. 여기에서, 각 분리기의 표면에 형성된 리브부의 형상은 가스 유로를 형성하여 가스 확산 전극에 대해 연료 가스 또는 산화 가스를 공급할 수 있으면 된다. 본 실시예에서는 평행하게 형성된 복수의 홈 형상에 리브부를 형성하였다. 또, 여기에서는 분리기(24)와 분리기(25)를 나누어 기술하였지만, 실제의 연료 전지(20)에서는 양면에 리브부를 형성한 분리기를 사용하여, 인접 단위셀(28)이 분리기를 공유하는 구성으로 하였다.

이상에서, 연료 전지(20)의 기본 구조인 단위셀(28)의 구성에 대하여 설명하였다. 실제로 연료 전지(20)로서 조립할 때에는 애노드(22), 전해질막(21), 캐소드(23)로 이루어진 구성간에 분리기를 배치하여 단위셀(28)을 여러조 적층하여(본 실시예에서는 100개 조), 그 양단에 치밀질 카본이나 동판 등에 의해 구성되는 집전판을 배치함으로써 스택 구조를 구성한다.

또한, 도 1에서는 연료 전지(20)의 애노드측에 공급되는 연료 가스의 공급계통만을 기재하였지만, 캐소드측에는 도시되지 않은 산화 가스 공급 장치가 접속되어 있고 이 산화 가스 공급장치에 의해 기압 공기가 공급되어 있다. 또한, 연료 전지(20)에는 도시되지 않은 연료 가스 배출 장치 및 산화 가스 배출 장치가 접속되어 있고, 각 전극에서의 상기 화학반응에 제공된 후의 연료 배기 가스 및 산화 배기 가스가 연료 전지(20)의 외부로 배출된다.

다음에, 연료 개질 장치(30)에 대하여 설명한다. 연료 개질 장치(30)는 개질부(32)와, CO 선택 산화부(34)와, 가스 유량 센서(37)와, 일산화탄소 센서(40)와, 송풍기(38)와, 제어부(70)를 주된 구성요소로 하고 있다. 개질부(32)는 메탄올과 물을 공급받아 수소가 풍부한 개질 가스를 생성한다. CO 선택 산화부(34)는 이 개질 가스 내의 일산화탄소를 산화하여 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하여 일산화탄소 농도가 소정량 이하인 연료 가스로 한다. 가스 유량 센서(37) 및 일산화탄소 센서(40)는 개질부(32)에서 생성된 개질 가스를 CO 선택 산화부(34)로 공급하는 개질 가스공급로(36)에 설치되어, 각각 개질 가스 유량 및 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 검출한다. 송풍기(38)는 개질 가스공급로(36)에서 가스 유량 센서(37) 및 일산화탄소 센서(40)보다도 하류측에 접속된 도입판(39)을 통해, 개질 가스공급로(36)에 산소를 함유하고 있는 산화 가스(본 실시예에서는 공기)를 도입한다. 제어부(70)는 연료 개질 장치(30)의 각각의 부의 운전 상태를 제어한다.

이하에, 이를 연료 개질 장치(30)를 구성하는 각각의 부에 대하여 더욱 상세하게 설명한다.

개질부(32)는 메탄올 탱크(12)로부터 메탄올을, 물탱크(14)로부터는 물을 공급받아, 기술된 식 (4) 및 식 (5)에 나타난 반응에 의해 수소와 일산화탄소를 함유하고 있는 개질 가스를 생성한다. 여기에서, 개질부(32)에 메탄올 및 물을 공급하는 원연료 공급로(17)는 소정 위치로 분기하여 제1분기(16)를 형성하고 있다.

이 제1분기(16)는 CO 선택 산화부(34)의 내부에 배관되어 있고, CO 선택 산화부(34)의 외주부를, 메탄올과 물로 이루어진 원연료가 순환 가능한 구성으로 되어 있다. CO 선택 산화부(34) 내부에 배관된 제1분기(16)는 또한 하류 부위에서 재차 원연료 공급로(17)와 합류한다. 후술하는 바와 같이, CO 선택 산화부(34)의 내부는 소정의 고온에 도달하고 있기 때문에, 이러한 구성으로 함으로써, 개질부(32)로 공급하는 것에 앞서서 메탄올 및 물을 승온시킬 수 있다. 원연료 공급로(17) 및 제1분기(16)에는 밸브(17B, 16B)가 각각 설치되어 있고, 이들 밸브는 제어부(70)에 접속되어 있다. 제어부(70)는 이들 밸브에 구동 신호를 출력하여 그 개방상태를 제어함으로써, 각각의 유로를 통과하는 원연료의 유량을 조절하고 있다.

기술된 바와 같이, 식 (5)에 나타난 일산화탄소의 변성 반응은 실제로는 완전하게 행해지는 것이 곤란하기 때문에, 개질부(32)에서 생성된 개질 가스내에는 부생성물로서의 일산화탄소가 소정량 혼재하게 된다. 개질 가스내의 일산화탄소 농도는 개질부(32)에 충전된 촉매의 종류, 개질부(32)의 운전 온도, 개질부(32)로 공급되는 메탄올 및 물의 단위 촉매 부피당 공급 유량(공간 속도) 등에 의해 결정된다. 본 실시예에서는 개질부(32)에 충전된 촉매로서, Cu-Zn 촉매를 사용하였다.

상기 Cu-Zn 촉매는 공침법(共沈法)에 의해 제조되는 산화 금속을 이루어진 촉매로, 직경 1/8인치의 타블릿으로 성형한 것이다. 개질부(32)에는 이 Cu-Zn 촉매가 충전되어 있다. 원연료 공급로(17)를 통해 개질부(32)에 공급된 메탄올과 물은 개질부(32)의 상류에 설치된 도시되지 않은 종말기에 의한 가열에 의해 기화되어, 개질부(32) 내부에 도입된다. 기술한 바와 같이, 본 실시예에서는 원연료 공급로(17)를 통해 공급되는 메탄올과 물은 CO 선택 산화부(34)를 경유함으로써 승온되는 구성으로 되어 있기 때문에, 상기 종말기에서 메탄올 및 물을 기화하는데 필요한 열량을 삭감하는 것이 가능하다. 메탄올 및 물로 이루어진 혼합 기체는 개질부(32) 내부에 도입되어 상기 개질 촉매와 접촉하여, 이 개질촉매 표면에서는 개질 반응이 진행된다. 개질 반응의 진행에 따라 수소와 일산화탄소가 생성되어, 수소가 풍부한 개질 가스가 개질 가스 공급로(36)로 배출된다.

또한, 개질부(32)에서 행해지는 개질 반응은 전체적으로 흡열 반응이기 때문에(식 (6)의 반응), 반응에 필요한 열량을 얻기 위해 개질부(32)는 도시되지 않은 연소부를 구비하고 있다. 이 연소부는 연소를 위한 연료로서, 메탄올 탱크(12)로부터 메탄올을 공급받는 동시에, 연료 전지(20)에서 전지 반응에 제공된 후에 배출된 연료 배기 가스를 공급받고 있다. 연소부로 공급되는 메탄올 량 및 연료 배기 가스를 제어함으로써, 개질부(32)의 운전 온도는 220°C 내지 300°C의 범위로 제어된다. 여기에서, 개질부(32)는 소정의 전도 라인에 의해 제어부(70)에 접속되어 있고, 제어부(70)에 의해, 연소부에 메탄올 및 연료 배기 가스의 공급량이나 개질부(32)에 메탄올 및 물의 공급량이 제어된다.

CO 선택 산화부(34)는 개질부(32)에서 생성된 개질 가스와 산화 가스를 공급받아, 개질 가스내의 일산화탄소를 수소에 우선하여 산화시킴으로써, 개질 가스의 일산화탄소 농도를 저감시켜 연료 가스로 한다. 이 연료 가스는 연료 가스 공급로(18)를 통해 연료 전지(20)로 공급된다. 즉, CO 선택 산화부(34)는 연료 개질 장치(30)에서의 일산화탄소 농도 저감부로서 작용한다. CO 선택 산화부(34)에는 CO 선택 산화 촉매의 백금 촉매를 담지한 알루미나 펠릿이 충전되어 있다. 이 CO 선택 산화부(34)에 개질 가스를 통과 시킴으로써 얻어지는 연료 가스내의 일산화탄소 농도는 CO 선택 산화부(34)의 운전 온도, 공급되는 개질 가스내의 일산화탄소 농도, CO 선택 산화부(34)로 공급되는 개질 가스의 단위촉매 부피당 유량(공간 속도) 등에 의해 정해진다. 이 CO 선택 산화부(34)의 구성은 본 발명의 주요부분에 대응하는 것으로, 상세한 설명은 후술한다.

또한, CO 선택 산화부(34)에는 CO 선택 산화부(34)의 내부의 온도를 측정하기 위한 온도 센서(35)가 구비되어 있다. 이 온도 센서(35)는 열전대로서 형성되어 있고, 상기 CO 선택 산화 촉매에 접촉하여 마련되어 있다. 온도 센서(35)는 제어부(70)와 접속하고 있고, CO 선택 산화부(34)의 내부 온도에 관한 정보를 제어부(70)에 입력하는 구성으로 되어 있다. 제어부(70)는 이 정보를 토대로 기설정된 바와 같이 밸브(168,178)의 개방상태를 조절하여, CO 선택 산화부(34)의 외부부를 순환하는 것으로 CO 선택 산화부(34)를 냉각하는 원연료의 양을 제어하고 있다.

이와 같이, 순환하는 원연료의 양을 조절함으로써, CO 선택 산화부(34)의 내부 온도는 소정의 온도로 제어된다.

일산화탄소 센서(40)는 CO 선택 산화부(34)로 공급되는 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 검출하는 센서이며, 그 개략적인 구조가 도 3에 도시되어 있다. 도시된 바와 같이, 일산화탄소 센서(40)는 전해질막(41)과, 2개의 전극(42,44)과, 금속판(46,48)과, 2개의 홀더(50,52)와, 절연성 부재(54)를 구비하고 있다. 전해질막(41)은 불소계 수지 등의 고체형 분자 재료에 의해 형성된 프로톤 전도성의 막체(膜體)이다. 전극(42,44)은 백금 또는 백금과 다른 금속으로 이루어진 합금의 촉매가 제공된 카본 크로스로서 형성되어, 촉매가 제공된 전해질막(41)이 삽입된 샌드위치 구조를 이루고 있다. 금속판(46,48)은 그들 형상의 금속판으로서, 이 샌드위치 구조를 양측에서 끼우는 것에 의해 샌드위치 구조의 회어짐을 방지하고 있다. 홀더(50,52)는 상기 전기 전도성이 우수한 재료로 형성되어, 상기 샌드위치 구조 및 금속판(46,48)을 유지하고 있다. 절연성 부재(54)는 상기 홀더(50,52)를 전기적으로 절연 상태로 연결한다. 이하, 보다 상세하게 일산화탄소 센서(40)의 구성에 대하여 설명한다.

홀더(50,52)는 원주의 내부에 플랜지(50a,52a)를 가지고 있는 형상으로, 그 플랜지(50a,52a)에 전해질막(41), 전극(42,44) 및 금속판(46,48)을 끼워 지지한다. 홀더(52)의 전해질 막(41)측에는 O링(56)이 설치되어 있고, 한쪽의 전극측의 분위기가 다른쪽의 전극측으로 새어 나가는 것을 방지하고 있다. 홀더(50,52)의 외주에는 나사(50b,52b)가 결합되어 있고, 이들 나사(50b,52b)와 절연성 부재(54)의 안쪽에 결합된 2개의 나사(54a,54b)를 상호 결합함으로써, 두 홀더(50,52)는 그 사이의 전극(42), 전해질막(41) 및 전극(44)을 끼운 상태로 연결된다.

또한, 일산화탄소 센서(40)는 한쪽의 홀더(50)에 나사 결합하여 연결함으로써 개질 가스를 전극(42)에 안내하는 가스 유입 통로(58)를 형성하는 통로 부재(57)를 구비하고 있다. 이 통로 부재(57)는 절연성 재료로 형성되어 있고, 개질 가스 공급로(36)에 형성된 장축 구멍(36a)에 결합되어 있다. 또, 다른쪽 홀더(52)에는 특별한 가스 통로는 접속되어 있지 않고, 전극(44)은 대기에 개방된 상태로 되어 있다.

또한, 이 일산화탄소 센서(40)는 두 홀더(50,52)에 설치된 검출 단자(52T,52T)에 전기적으로 접속되어, 전극(42,44)간에 생기는 기전력을 측정하는 전기 회로(60)를 구비하고 있다. 이 전기 회로(60)는 전압계(62)와 부하 전류 조정용 저항기(64)로 구성되어 있고, 이 전압계(62)는 제어부(70)에 접속되어 있다. 또, 개질 가스가 공급되는 전극(42)측의 홀더(50)의 검출 단자(50T)는 마이너스극, 대기에 연결하는 전극(44)측의 홀더(52)의 검출 단자(52T)는 플러스극이 되도록 전압계(62)가 접속되어 있다.

이 일산화탄소 센서(40)에서는 전극(42)측에 개질 가스가 공급되면, 전해질막(41)을 통해 전극(42,44)간에 기전력이 발생하고, 이 기전력을 전기회로(60)의 전압계(62)를 사용하여 검출하고 있다. 여기에서, 전해질막(41)과 전극(42,44)으로 이루어진 구조는 고체고분자형 연료 전지를 구성하는 단위셀(28)과 같은 구조이고 이러한 구조에 일산화탄소를 함유하고 있는 개질 가스를 공급하면, 일산화탄소에 의한 촉매의 피독을 받아서 그 기전력은 저하한다. 이 기전력의 저하는 일산화탄소 농도가 높을 수록 커진다. 따라서, 일산화탄소 농도와 전압계(62)의 측정치의 관계를 미리 조사해 둬으로써, 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 측정할 수 있다.

또한, 개질 가스 공급로(36)에는 상기 일산화탄소 센서(40) 외에 가스 유량 센서(37)가 설치되어, 개질 가스 공급로(36)를 통해 CO 선택 산화부(34)로 공급되는 개질 가스의 유량을 측정한다. 본 실시예에서는 가스 유량 센서(37)로서 도플러식 센서를 사용하였다. 가스 유량 센서(37) 및 상기 일산화탄소 센서(40)는 제어부(70)와 접속되어 있고, 검지한 가스 유량 및 일산화탄소 농도에 관한 정보를 제어부(70)에 입력한다.

또한, 기설정된 바와 같이, 연료 개질 장치(30)는 송풍기(38)를 구비하고 있고, 개질 가스 공급로(36)에서 일산화탄소 센서(40) 및 가스 유량 센서(37)의 하류측에 접속된 도입관(39)을 통해, 개질 가스 공급로(36)를 통과하는 개질 가스에 산소를 함유하고 있는 산화 가스를(본 실시예에서는 공기)를 도입한다. 이 송풍기(38)도 또한 제어부(70)와 접속되어 있고, 제어부(70)로부터 입력되는 구동 신호에 따라 구동된다. 이때, 제어부(70)는 가스 유량 센서(37) 및 일산화탄소 센서(40)로부터 입력된 정보를 기초로, CO 선택 산화부(34)로 공급되는 개질 가스내의 일산화탄소를 산화하는데 요하는 산화 가스량을 구하고, 이 결과를 토대로 송풍기(38)를 구동한다. 이때 따라, 개질 가스는 일산화탄소의 산화에 필요한 량의 산소를 미리 부가하여 CO 선택 산화부(34)로 공급된다. 여기에서, 도입되는 산화 가스량은 산소와 일산화탄소의 몰비[O]/[CO]를 기초로 제어된다. 기준이 되는 산소와 일산화탄소의 몰비[O]/[CO]의 값은 실험적으로 바람직한 값으로서 구하였다.

일산화탄소의 산화 반응이 이상적으로 행해질때에 필요한 산소량에 의하면 이 몰비는 값 0.50이지만, 일

산화탄소 농도 저감기내에서 충분히 일산화탄소의 산화 반응을 행하게 하기 위해서는 이값 이상의 산소를 부가할 필요가 있다. 하지만, 산소량이 지나치게 많으면 수소의 산화가 진행되고, 또한 산소량을 늘리기 위해서 추가되는 공기량을 증가시킴으로써 연료 가스내의 수소 분압이 저하되는 문제가 생긴다. 그리하여, 공기량을 증가시킴으로써 폐해가 허용되는 범위내에서, 충분히 일산화탄소의 산화가 행해지는 산소량을 실험적으로 구하였다. 본 실시예의 CO 선택 산화부(34)와 같은 구성의 CO 선택 산화장치에, 모델가스($H_2=75\%$, $CO=24.5\%$, $CO_2=0.5\%$)를 공간 속도 5000h⁻¹로서 공급할때, 도입하는 산소량을 바꾸어 실험을 행한 바, 상기 mol비가 값 2 내지 3인 바람직하지 않은 결과를 얻게 되어, 본 실시예에서는 산소와 일산화탄소의 mol비로서 값 3을 채용하였다.

제어부(70)는 마이크로컴퓨터를 중심으로 한 논리 회로로 구성되고, 상세하게는 미리 설정된 제어 프로그램에 따라 소정의 연산 등을 실행하는 CPU(72)와, CPU(72)에서 각종 연산처리를 실행하는데 필요한 제어 프로그램이나 제어 데이터 등이 미리 저장된 ROM(74)과, 마찬가지로 CPU(72)에서 각종 연산처리를 실행하는데 필요한 각종 데이터가 일시적으로 판독 및 기록되는 RAM(76)과, 일산화탄소 센서(40)의 전압계(62)로부터의 신호나 가스 유량 센서(37) 등 각종 센서로부터의 검출신호를 입력하는 동시에 CPU(72)에서의 연산 결과에 따라 개질부(32), CO 선택 산화부(34), 송풍기(38) 및 일산화탄소 센서(40) 등에 구동 신호를 출력하는 입력력 포트(78) 등을 구비하고 있다.

다음에, 본 발명의 주요부에 대응하는 CO 선택 산화부(34)의 구성에 대하여 설명한다. 도 4는 본 실시예의 연료 전지 시스템(10)이 구비된 CO 선택 산화부(34)의 구성의 개략을 보인 설명도이다. CO 선택 산화부(34)는 제1반응실(80), 제2반응실(81), 제3반응실(82)을 구비하고 있다. 이들 각 반응실은 그 내부에, 기술한 CO 선택 산화 촉매, 즉 백금을 탈지한 알루미늄 나일론이 충전되어 있고, 원연료 공급로(16)측에서, 제1반응실(80), 제2반응실(81), 제3반응실(82)의 순으로 직렬로 접속되어 있다. 제1반응실(80)과 제2반응실(81)의 사이는 제1접속로(36A)에 접속되어 있고, 제2반응실(81)과 제3반응실(82)의 사이는 제2접속로(36B)에 접속되어 있다. 상류측의 반응실에서 일산화탄소 선택 산화 반응에 제공된 개질 가스는 이들의 각 접속로를 통해 하류측의 반응실로 공급될 수 있도록 되어 있다.

CO 선택 산화부(34)에서 일산화탄소 농도가 저감된 개질 가스는 연료 가스로서 연료 가스 공급로(18)를 통해 연료 전지(20)로 공급되지만, 연료 가스 공급로(18)에는 개질 가스 배출구(80A, 81A, 82A)가 접속되어 있고, 상기 각 반응실로부터 배출된 개질 가스를 연료 가스 공급로(18)로 공급가능하게 되어 있다. 개질 가스배출로(80A)는 제1접속로(36A)와 연료 가스 공급로(18)를 접속하고 있고, 이 개질 가스배출로(80A)를 경유함으로써, 제1반응실(80)에서 일산화탄소 농도가 저감된 개질 가스를, 제2반응실(81) 및 제3반응실(82)을 거치지 않고 직접 연료 가스 공급로(18)로 공급할 수 있게 된다. 마찬가지로, 개질 가스 배출구(81A)는 제2접속로(36B)와 연료 가스 공급로(18)를 접속하고 있고, 이 개질 가스배출로(81A)를 경유함으로써, 제1반응실(80) 및 제2반응실(81)에서 일산화탄소 농도가 저감된 개질 가스를, 제3반응실(82)을 거치지 않고 직접 연료 가스 공급로(18)로 공급할 수 있게 된다. 개질 가스배출로(82A)는 제3반응실(82)과 연료 가스 공급로(18)를 접속하고 있고, 이 개질 가스배출로(82A)를 경유함으로써, 제1반응실(80) 내지 제3반응실(82)에서 일산화탄소 농도가 저감된 개질 가스가 연료 가스 공급로(18)로 공급된다.

개질 가스 배출로(80A, 81A, 82A)에는 각각 밸브(80B, 81B, 82B)가 마련되어 있다. 이들 밸브의 개폐 상태를 제어함으로써, 개질 가스의 일산화탄소 농도의 저감 반응에 관계되는 반응실의 개수를 증감할 수 있다. 즉, 밸브(80B)만을 개방한 상태로 하면, 제1반응실(80)만이 개질 가스의 일산화탄소 농도 저감에 사용되고, 밸브(81B)만을 열린 상태로 하면, 제1반응실(80) 및 제2반응실(81)이 일산화탄소 농도 저감 반응에 이용되고, 밸브(82B)만을 개방한 상태로 하면, 모든 반응실이 일산화탄소 농도 저감반응에 사용할 수 있게 된다. 여기에서, 밸브(80B, 81B, 82B)는 제어부(70)에 접속되어 있고, 제어부(70)로부터의 구동 신호에 의해 개폐된다.

이상에서 연료 전지 시스템(10)을 구성하는 각 부에 대하여 설명하였지만, 다음에는 이와 같이 구성된 연료 전지 시스템(10)이 CO 선택 산화부(34)에서 행해지는 일산화탄소 선택 산화 촉매간의 제어에 대하여 설명한다. CO 선택 산화부(34)에서는 공급되는 개질 가스 유량에 따라 상기 밸브(80B, 81B, 82B)의 개폐 상태를 전환함으로써, 일산화탄소 농도 저감반응에 관계되는 반응 실수를 증감하여 일산화탄소 농도 저감 반응에 관계되는 촉매량을 제어하고 있다. 먼저, 개질 가스 유량과 일산화탄소 농도 저감촉매량과의 관계에 대하여 설명한다.

도 5는 상기 실시예와 같은 일산화탄소 농도 저감 촉매가 단일의 반응실에 충전되어 있는 CO 선택 산화 장치에 있어서, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스가 공급되는 도입부에서, 일산화탄소 농도 저감반응이 행해진 후에 배출되는 쪽구부에 걸쳐서, 가스내의 일산화탄소 농도를 가스의 흐르는 방향을 따라 나타낸 설명도이다. 여기에서는 이 CO 선택 산화 장치에 공급되는 가스 유량을 3단계로 변화시킨 경우에 대하여 나타내어져 있다. 도 5에 도시된 바와 같이, CO 선택 산화 장치에 공급된 가스내의 일산화탄소 농도는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 작용에 의해 점차로 저하되지만, 일산화탄소의 산화 반응이 종료된 후에는 재차 일산화탄소 농도가 상승한다. 이러한 일산화탄소 농도의 상승은 기술된 식(8)에 나타난 역시프트 반응에 의한 일산화탄소의 생성에 의해 이루어진다. 여기에서, CO 선택 산화 장치에 공급되는 가스량이 많을수록 일산화탄소의 산화 반응이 종료되는 위치가 쪽구로 되고, 가스량이 적을수록 일산화탄소의 산화 반응이 종료하는 위치가 입구로 된다. 이것은 기술된 바와 같이, 가스량이 적을수록 공간 속도가 작게되고, 일산화탄소의 산화 반응이 빠르게 종료하는 것에 기인된다. 이와 같이, 일산화탄소의 산화 반응이 빠르게 종료하는 만큼 그후의 역시프트 반응으로 생성되는 일산화탄소량이 증가하게 되고, 결과적으로 충분히 일산화탄소 농도의 저감이 행해지지 않게 된다.

이것에 대하여 본 실시예에서는 촉매량 제어 수단이 설치되어 있고, 도 6에 도시된 바와 같이, CO 선택 산화부(34)가 구비하고 있는 반응실 개수에 맞추어 CO 선택 산화부(34)에서 처리가능한 개질 가스량의 전범위를 3개의 영역(영역 1 내지 3)으로 분할하여, 공급되는 개질 가스량에 따라 일산화탄소 선택 산화 반응에 사용하는 반응실 개수를 절감하는 구성으로 되어 있다. 공급되는 개질 가스부가 영역 1에 속할 때에는 제1반응실(80)을, 공급되는 개질 가스량이 영역 2에 속할 때에는 제1반응실(80) 및 제2반응실(81)을, 공급되는 개질 가스량이 영역 3에 속할 때에는 제1반응실(80) 내지 제3반응실(82)을 사

용한다.

연료 개질 장치(30)의 운전이 개시되면, 제어부(70)에서, 도 7에 보인 촉매량 제어처리 루틴이 소정 시간마다 실행되고, 일산화탄소 농도 저감 반응에 관계되는 촉매량이 공급되는 개질 가스량에 알맞도록 제어된다. 여기에서 본 루틴은 100msec마다 실행하는 것으로 하였다.

본 루틴이 실행되면, CPU(72)는 우선, 가스 유량 센서(37)에 의해 검출되는 개질 가스 유량을 판독한다(스텝 S100). 다음에, 판독한 가스 유량에 대응하는 영역을 산출한다(스텝 S110). ROM(74)에는 미리, 도 6에 도시된 바와 같은 가스 유량과 영역의 대응이 저장되어 있고, 판독한 가스 유량에 대응하는 영역이 결정된다.

영역이 결정되면, 다음에, 이 영역에 따라 사용하는 반응실이 결정된다(스텝 S120). 이 결정된 반응실에 대하여 개질 가스를 공급하기 위해, 반응실의 하류에 설치된, 기술한 밸브에 구동 신호를 출력하여 개폐 상태를 제어하고(스텝 S130), 본 루틴을 종료한다.

따라서, 가스 유량이 적은 경우에는 일산화탄소의 산화 반응이 종료한 시점에서, 역시프트 반응이 진행하기 전에 개질 가스를 장치에서 배출함으로써, 충분히 일산화탄소 농도를 저감한 연료 가스를 얻을 것이 가능하게 된다. 본 실시예의 CO 선택 산화부(34)에서는 기술한 바와 같이, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 구비한 영역을 3개의 반응실로 분리하여, 공급되는 개질 가스의 유량에 따라 사용하는 반응실의 개수를 증감하는 구성으로 하고 있기 때문에, 가스 유량이 적을때에는 사용하는 반응실 개수를 절감하여 일산화탄소 산화 촉매의 양을 절감하여, 일산화탄소의 산화 반응의 종료 후에 역시프트 반응이 진행하기 전에, 통과시킨 개질 가스를 연료 가스로서 CO 선택 산화부(34)로부터 꺼내는 것이 가능하게 되어 있다. 원래, 가스 유량이 많을 때에는 사용하는 반응실 개수를 늘려, 충분한 촉매량을 확보하는 구성으로 되어 있다.

이상에서 설명한 본 실시예의 연료 전지 시스템(10)이 구비된 CO 선택 산화부(34)에 의하면, 보다 최적의 조건에 근접한 공간 속도로 일산화탄소의 선택 산화 반응을 할 수 있기 때문에, 충분히 일산화탄소 농도가 저감된 연료 가스를 얻을 수 있다. 즉, 공급되는 개질 가스 유량에 따라 사용하는 반응실 개수(사용하는 촉매량)를 선정하기 위해서, 사용하는 촉매량이 최적의 조건보다도 과잉하게 되는 경우에도, 역시프트 반응으로 생기는 일산화탄소는 허용가능한 미량으로 머물기 때문에, 역시프트 반응에 의해서 연료 가스내의 일산화탄소 농도가 상승하는 것을 억제할 수 있다. 또한, 사용하는 촉매량이 최적의 조건보다도 부족한 경우에도, 산화되지 않고 잔류하는 일산화탄소는 허용가능한 미량이 된다.

또한, 상기 실시예에서는 CO 선택 산화부(34)내에 설치된 각 반응실을 직렬로 접속한 것으로 하였지만, 예컨대, 각 반응실을 병렬로 접속하는 등 다른 형태에 의해 각각의 반응실을 접속한 것으로 해도 관계없다. 또한, 본 실시예에서 CO 선택 산화부(34)는 3개의 반응실을 구비하고 있는 구성으로 하였지만, 이 반응실의 수는 2 또는 4 이상으로 해도 상관없다. 또한, 본 실시예에서는 가스 유량 센서(37)가 직접 검지한 개질 가스 유량에 근거하여 사용하는 반응실 수를 결정하는 구성으로 하였지만, 개질 가스 유량에 간접적으로 근거하여 반응실 개수를 결정해도 된다. 예컨대, 개질 가스 유량을 입력하는 대신에, 메탄올 펌프(12)로부터 연료 개질 장치(30)로 공급되는 메탄올 공급량을 입력하여 사용하는 반응실 개수를 결정하는 등, 개질 가스 유량에 따라 증감하는 개질 가스량 이외의 값을 기초로 반응실 개수를 결정할 수 있다.

본 실시예의 CO 선택 산화부(34)는 일산화탄소 선택 산화 촉매를 구비한 영역을 3개의 독립된 반응실로 분리함으로써 촉매량을 증감할 수 있는 구성으로 하였지만, 반응실을 일체적으로 형성하여, 이 반응실로부터 연료 가스를 꺼내는 가스 배출구를, 개질 가스의 통과 방향을 따라 복수개 설치하는 구성으로 해도 무방하다. 이하에, 이러한 구성을 제2실시예로서 예시한다. 도 8은 제2실시예의 CO 선택 산화부(34A)의 구성을 보인 설명도이다. 이 CO 선택 산화부(34A)는 제1실시예의 연료 전지 시스템(10)과 같은 구성을 가지고 있는 연료 전지 시스템(10A)에 구비되어 있으며, 연료 전지 시스템에 관한 상세한 설명은 생략한다.

제2실시예의 CO 선택 산화부(34A)는 도 8에 도시된 바와 같이, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 충전한 반응실(83)을 구비하여, 개질 가스 공급로(36)를 통해 개질부(32)로부터 개질 가스를 공급받는다. 반응실(83)에서 일산화탄소 농도가 저감된 연료 가스는 연료 가스 공급로(18)를 통해 연료 전지(20)로 공급된다. 또, 반응실(83)에 충전된 일산화탄소 선택 산화 촉매는 제1실시예에서와 같이, 알루미늄나 펠릿에 담지(担持)된 백금 촉매이다.

이 CO 선택 산화부(34A)는 반응실(83)과 연료 가스 공급로(18)를 접속하는 구조로서, 개질 가스 배출로(83A, 84A, 85A)를 구비하고 있다. 개질 가스 배출로(83A)는 반응실(83) 내부의 입구측 약 3분의 1의 위치에, 개질 가스 배출로(84A)는 반응실(83)의 내부의 입구측 약 3분의 2의 위치에, 개질 가스 배출로(85A)는 반응실(83)의 출구부에, 각각 일단이 개구되어 있고, 각각의 개질 가스 배출로의 타단부는 연료 가스 공급로(18)에 개구되어 있다. 이 개질 가스 배출로(83A, 84A, 85A)는 각각 밸브(83B, 84B, 85B)를 구비하고 있고, 이들 각각의 밸브는 제어부(70)로부터 입력되는 구동 신호에 의해 개폐된다.

이때, 각각의 밸브 중에서, 항상 하나의 밸브만이 열린 상태가 되도록 제어된다. 즉, 밸브(83B)가 열린 상태로 되었을때에는 반응실(83)의 전방 3분의 1의 영역에 충전된 촉매의 표면을 통과한 개질 가스가, 반응실(83)내를 그 이상 진행하지 않도록 폐쇄되고, 연료 가스로서 연료 전지(20)로 공급된다. 밸브(84B)가 열린 상태로 되었을때에는 반응실(83)의 전방 3분의 2의 영역에 충전된 촉매의 표면을 통과한 개질 가스가, 또한, 밸브(85B)가 열린 상태로 되었을때에는 반응실(83)에 충전된 촉매 전부의 표면을 통과한 개질 가스가, 연료 가스로서 연료 전지(20)로 공급된다.

이러한 CO 선택 산화부(34A)를 구비한 제2실시예의 연료 전지 시스템에서는 그 제어부(70)가, 제1실시예와, 같이, 가스 유량 센서(37)가 검지한 개질 가스의 유량에 근거하여, 도 7과 같은 촉매량 제어 처리 루틴을 실행한다. 여기에서는 입력한 개질 가스 유량이 영역 1일때에는 밸브(83B)를, 개질 가스 유량이 영역 2일때에는 밸브(84B)를, 영역 3일때는 밸브(85B)를 열린 상태로 함으로써, 개질 가스 유량에 따라 촉매량의 조절을 행한다.

상기와 같이 구성된 제2실시예의 CO 선택 산화부(34A)에 의하면, 제1실시예와 같이, 보다 최적의 조건에 가까운 공간 속도로 일산화탄소의 선택 산화 반응을 행할 수 있기 때문에, 충분히 일산화탄소 농도를 저감한 연료 가스를 얻을 수 있다. 즉, 공급되는 개질 가스 유량에 따라 사용하는 반응실내의 영역(사용하는 촉매량)을 증감하기 위해, 사용하는 촉매량이 최적의 조건보다도 과잉한 경우에도, 역시프트 반응으로 생기는 일산화탄소를 허용가능한 미량으로 억제할 수 있다. 또한, 사용하는 촉매량이 최적의 조건보다도 부족한 경우에도, 산화되지 않고서 잔류하는 일산화탄소는 허용가능한 미량으로 된다. 또한, 제2실시예의 CO 선택 산화부(34A)에서는 반응실(83)로부터 연료 가스 공급로(18)에 연료 가스를 꺼내는 취출구를 3곳에 설치하는 구성으로 하였지만, 이 취출구의 개수는 2 또는 4곳 이상 설치해도 무방하고, CO 선택 산화부(34A)로 공급되는 개질 가스량은 제1실시예와 같이, 다른 값으로부터 간접적으로 판단해도 무방하다.

상기 제1 및 제2실시예에서, CO 선택 산화부(34)가 구비하고 있는 반응실은 일산화탄소 선택 산화 촉매를 담지하는 펠릿을 충전하고 있고, 공급되는 개질 가스는 내부에서 확산되기 때문에, 반응실을 분할하여 연료 가스의 출구부를 전환함으로써 촉매량을 증감하는 구성으로 하였지만, 벌집 모양 튜브 등에 의해 반응실을 형성하는 것이며, 입구부의 전환에 의해 촉매량을 증감하는 것이 가능하게 된다.

즉, 반응실을 벌집 모양 튜브로서 형성하는 것으로 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 영역을 개질 가스의 통과 방향과 평행하게 분할하여, 개질 가스를 공급하는 벌집 모양 튜브의 셀의 개수를 증감함으로써 촉매량을 증감할 수 있다. 이러한 예로서, 이하에, 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)를 예시한다. 도 9는 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)의 구성을 보인 설명도이다. 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)는 벌집 모양 튜브에 의해 형성된 반응실(86)의 입구측에 가동식 마스크(87)를 구비하고 있다. 또한, CO 선택 산화부(34B)를 구비하고 있는 연료 전지 시스템은 CO 선택 산화부(34B)를 제외하고는 제1실시예의 연료 전지 시스템(10)과 공통되는 구조를 구비하고 있기 때문에, 상세한 설명은 생략한다.

CO 선택 산화부(34B)의 반응실(86)을 구비하는 벌집 모양 튜브는 그 셀 중의 표면에 일산화탄소 선택 산화 촉매인 백금촉매가 담지되어 있고, 이 벌집 모양 튜브에 개질 가스를 도입하여 벌집 모양 튜브상의 백금 촉매 표면을 통과시킴으로써, 개질 가스내의 일산화탄소 농도가 저감 가능하게 되어 있다. 반응실(86)의 입구부에 설치된 가동식 마스크(87)는 도 10에 도시한 우근차(羽根車)형 마스크(87A)를 2매 합침 구조를 가지고 있고, 이 마스크(87A)는 벌집 모양 튜브의 입구측 단부에 접한 상태로, 반응실(86)의 입구부단면의 대략 중심부에 설치된 도시되지 않은 회전축에 회전가능하게 지지되어 있다. 가동식 마스크(87)에 의해 단부를 폐쇄할 수 있는 영역의 벌집 모양 튜브는 개질 가스를 공급 받을 수 없게 되어, 마스크(87A)의 중첩되는 상태를 전환함으로써, 개질 가스를 공급 가능한 벌집 모양 튜브의 셀의 개수를 증감할 수 있다. 2매의 마스크(87A)가 완전히 겹치지는 않은 상태로 되었을때, 반응실(86)의 입구부는 완전히 폐쇄된 상태로 되어 (개구를 0%), 2매의 마스크(87A)가 완전히 겹쳤을 때, 개질 가스를 공급받는 벌집 모양 튜브 셀의 개수는 최대로 된다(개구를 100%). 가동식 마스크(87)는 제어부(70)에 접속되어 있고, 제어부(70)로부터의 구동 신호에 의해서 2매의 마스크(87A)가 겹치는 경우가 제어된다.

이하에, 제3실시예의 CO 선택 산화부(34)에서 행해지는 가동식 마스크(87)의 개구를 제어에 대하여 설명한다. 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)에서는 가스 유량 센서(37)가 검출한 개질 가스의 유량에 따라 가동식 마스크(87)의 개구율을 제어함으로써 촉매량을 증감하고 있다. 도 11은 제3실시예의 제어부(70)에 저장된 개질 가스 유량과 가동식 마스크(87)의 개구율과의 관계를 보인 설명도이고, 이를 기초로 촉매량의 제어가 행해진다.

제3실시예의 연료 개질 장치(30)의 운전이 개시되면, 제어부(70)에서, 도 12에 도시한 촉매량 제어처리 루틴이 소정 시간 마다 실행되며, 일산화탄소 농도 저감반응에 관계되는 촉매량이 공급되는 개질 가스량에 적합하게 되도록 제어된다. 여기에서는 본 루틴은 100msec 마다 실행한 것으로 하였다.

본 루틴이 실행되면, CPU(72)는 우선, 가스 유량 센서(37)에 의해 검출되는 개질 가스 유량을 판독한다(스텝 S200). 다음에, 판독한 가스 유량에 대응하는 마스크 개구율(Q)을 산출한다(스텝 S210). 기술한 바와 같이, ROM(74)에는 미리, 도 11에 도시된 가스 유량과 마스크 개구율의 관계가 저장되어 있기 때문에, 이것을 참조함으로써 가스 유량에 알맞은 마스크 개구율(Q)이 구해진다.

마스크 개구율(Q)이 산출되면, 다음에, 산출된 마스크 개구율(Q)과 현재의 마스크 개구율의 편차(ΔQ)를 산출하고(스텝 S220), 또한 마스크 개구율을 ΔQ 만큼 증감하기 위해 필요한 가동식 마스크(87)의 구동량을 산출한다(스텝 S230). 여기에서, 스텝 S230에서 산출한 구동량에 대응하는 구동 신호를 가동식 마스크(87)에 대하여 출력하여(스텝 S240), 본 루틴을 종료하지만, 이와 같이 가동식 마스크(87)를 구동함으로써, 가동식 마스크(87)의 개구율(Q)은 스텝 S210에서 산출한 개구율이 된다.

상기와 같이 구성된 제3실시예의 CO 선택 산화부(34B)에 의하면, 제1실시예 및 제2실시예와 같이, 보다 최적의 조건에 가까운 공간 속도로 일산화탄소의 선택 산화 반응을 할 수 있기 때문에, 충분히 일산화탄소 농도를 저감한 연료 가스를 얻을 수 있다. 특히, 마스크 개구율이라고 하는 연속적으로 제어가 가능한 값의 제어에 의해 촉매량을 증감하기 때문에, 제1 및 제2실시예의 경우와 비교하여, 보다 최적의 조건에 가까운 촉매량으로 일산화탄소 선택 산화 반응을 행할 수 있어, 연료 가스 내의 일산화탄소 농도를 보다 낮게 하는 것이 가능하게 되는 효과를 발휘한다. 여기에서, CO 선택 산화부(34)에서의 처리량이 최대로 되었을때에 일산화탄소의 산화 반응이 마치 CO 선택 산화부(34)의 출구부에서 종료하는 촉매량으로서, 개구율 100%일때의 촉매량을 설정해 두면, CO 선택 산화부(34B)에서 일산화탄소 선택 산화 반응에 제공되는 개질 가스량이 어떻게 변화하는 경우에도, 촉매량을 알맞은 양으로 제어하여, 얻을 수 있는 연료 가스내의 일산화탄소 농도를 충분히 저감하는 것이 가능하게 된다.

상술한 바와 같이 제3 실시예에서는 개질 가스를 통과시키는 벌집 모양 튜브셀의 수를 증감하기 위해서, 도 10에 도시된 우근차형상의 마스크(87A)를 벌집 모양 튜브 입구부에 설치하며, 2매의 마스크의 겹친 상태를 전환함으로써, 개질 가스를 공급가능한 영역을 증감하는 구성으로 하였다. 여기에서, 벌집 모양 튜브에서 개질 가스를 공급가능한 영역을 증감하는 기구는 상기 구성에 한정되는 것이 아니고, 예컨대, 벌집 모양 튜브의 입구부를 막을 수 있고, 이 막혀 있는 영역을 증감할 수 있는 형상이면 우근차형

상 이외의 형상인 마스크를 이용해도 되고, 마스크의 회전 이외의 기구를 이용해도 무방하다.

제3 실시예의 CO 선택 산화부(34B)는 촉매를 표면에 탄지한 벌집 모양 튜브에 의해서 반응실을 형성하고 있기 때문에, 입구부를 폐쇄하는 영역을 제어함으로써 촉매량을 증감하는 것이 가능하게 되어 있다. 이와 같이 입구부를 막는 영역을 제어함으로써 촉매량을 증감하기 위해서는 공급된 개질 가스가 가스의 통과 방향 이외의 방향으로 확산하지 않는 구조이면 무방하고, 제3 실시예와 같이 벌집 모양 튜브 셀의 표면에 촉매를 탄지시킨 구성 외에, 벌집 모양 튜브 셀내에, 제1 및 제2 실시예와 같은 촉매 탄지 펠릿을 충전하는 구성으로 해도 된다. 또한, 내부에 촉매 탄지 펠릿을 충전한 파이프형상의 반응관을 평행하게 여러개 나열한 형상으로 해도 무방하다.

또한, 상술한 바와 같이, 공급한 개질 가스가 가스의 통과 방향 이외에 확산되지 않는 구성으로 한 경우에는 입구부에서 폐쇄된 면적을 증감하는 기구를 설치하는 외에, 도입 시스템을 분할함으로써 촉매량을 증감하는 것이 가능하게 된다.

이러한 구성을 구비한 CO 선택 산화부(34C)를 제4 실시예로서 도 13에 도시한다.

CO 선택 산화부(34C)는 표면에 백금 촉매를 탄지한 벌집 모양 튜브로 구성된 반응실(88)을 구비하고, 개질 가스 공급로(36)의 접속부와 반응실(88) 사이는 3개의 개질 가스 분기로(88A, 88B, 88C)로 분기되어 있고, 각 개질 가스 분기로는 각각 밸브(88B, 88C, 88D)를 구비하고 있다. 이들의 밸브는 제어부(70)로부터의 구동 신호에 의해서 개폐상태가 제어되고, 밸브가 열린 상태로 되어 있는 개질 가스 분기로 대응하는 위치에 개구되어 있는 셀만이 개질 가스를 공급받을 수 있다.

제4 실시예의 CO 선택 산화부(34C)를 구비하고 있는 연료 전지 시스템에서는 연료 개질 장치(30)가 운전되고 있는 동안, 제어부(70)에서, 도 7에 도시한 촉매량 제어 처리 루틴과 같은 처리가 소정 시간마다 실행된다. 여기에서는 제1 실시예와 같이, 가스 유량 센서(37)가 검출된 가스 유량에 근거하여 가스 유량을 영역 1 내지 영역 3으로 분류하고, 그 결과에 따라 개방 상태로 하는 밸브의 개수를 1 내지 3으로 제어하여, 일산화탄소 선택 산화 반응에 관계되는 촉매량을 증감한다. 또한, 제4 실시예와 같이 개질 가스의 도입 시스템을 가변으로 했을 때, 도입로를 분할하는 대신에, CO 선택 산화부와 접속하는 개질 가스 공급로(36)의 각 부에 가스 분사각 가변 노즐을 설치하여, 개질 가스 공급로(36)로부터 벌집 모양 튜브로 개질 가스를 소정의 각도로 분사하여 공급해도 된다. 이러한 구성으로 하면, 상기 열린 상태로 하는 밸브의 개수를 바꾸는 대신에 개질 가스의 분사각을 바꿔, 개질 가스가 공급되는 셀의 개수를 제어할 수 있다.

또한, 반응실이 가스의 통과방향으로 평행하게 분할되어 있는 경우에는 제4 실시예의 CO 선택 산화부와 같이 도입 시스템을 분할함으로써 촉매량을 증감하는 대신에, 배출 시스템을 분할함으로써 촉매량을 증감하는 것도 가능하다. 이러한 구성의 CO 선택 산화부(34D)가 제5 실시예로서 도 14에 도시되어 있다. 제5 실시예의 CO 선택 산화부(34D)는 제4 실시예의 반응실(88)과 같은 구성의 반응실(88)을 가지고 있다. 반응실(88)의 입구부를 제4 실시예와 달리 분기로 형성하고 있지 않지만, 출구부에서는 연료 가스 공급로(18)의 접속부 간에 연료 가스 분기로(88C, 88D, 88E)를 형성하고 있다. 각각의 연료 가스 분기로는 밸브(88D, 88E, 88F)를 각각 구비하고 있고, 이들의 밸브는 제어부(70)로부터의 구동 신호에 의해서 개방된 상태로 제어되며, 밸브가 열린 상태로 되어 있는 연료 가스 분기로 대응하는 위치에 개구되어 있는 셀만이 개질 가스를 공급 받을 수 있다.

제5 실시예의 CO 선택 산화부(34D)를 구비한 연료 전지 시스템에서는 제4 실시예와 같이, 연료 개질 장치(30)가 운전되고 있는 동안, 제어부(70)에서, 도 7에 도시한 촉매량 제어 처리 루틴과 같은 처리가 소정 시간마다 실행된다. 여기에서는 제1 실시예와 같이, 가스 유량 센서(37)가 검출한 가스 유량에 근거하여 가스 유량을 영역 1 내지 영역 3으로 분류하고, 그 결과에 따라 열린 상태로 하는 밸브의 개수를 1 내지 3으로 제어하고, 일산화탄소 선택 산화 반응에 관계되는 촉매량을 증감한다.

상기와 같이 구성된 제4 및 제5 실시예의 CO 선택 산화부에 의하면, 제1 실시예와 같이, 보다 최적의 조건에 가까운 공간 속도로 일산화탄소의 선택 산화 반응을 할 수 있기 때문에, 충분히 일산화탄소 농도를 저감한 연료 가스를 얻을 수 있다.

즉, 공급되는 개질 가스 유량에 따라 사용하는 벌집 모양 튜브의 셀의 수(사용하는 촉매량)를 증감하기 위해서, 사용하는 촉매량이 최적의 조건보다도 지나친 경우에도, 역시프트 반응으로 생기는 일산화탄소를 허용가능한 양으로 억제할 수 있다.

또한, 사용하는 촉매량이 최적의 조건보다도 부족한 경우에도, 산화되지 않고 잔류하는 일산화탄소를 허용가능한 미량으로 할 수 있다. 또한, 제4 및 제5 실시예의 CO 선택 산화부에서는 반응실을 3단계로 분할하여 이용가능한 구성으로 하였지만, 이 분할 개수는 2 또는 4 이상으로 해도 관계없다.

이상 설명한 제1 내지 제5 실시예에서는 일산화탄소 선택 촉매를 구비하고 있는 반응실을 분할 가능한 구성으로 하여, 공급되는 개질 가스량에 따라 일산화탄소의 산화에 이용하는 반응실내의 영역을 증감함으로써, 공급되는 개질 가스량과 촉매량의 관계를 최적의 상태에 근접시켜, 일산화탄소의 산화 반응의 부족이나 역시프트 반응의 진행에 의해서 일산화탄소 농도가 상승하는 것을 방지하는 구성으로 하고 있었다. 이하에 도시한 제6 실시예의 CO 선택 산화부(34E)에서는 일산화탄소 선택 산화부의 내부 온도를 제어함으로써 개질 가스 중의 일산화탄소 농도의 상승을 방지한다. 또한, 이 CO 선택 산화부(34E)는 제1 실시예의 연료 전지 시스템(10)과 같은 연료 전지 시스템(10E)에 구비되어 있는 것으로 한다. 먼저, 제6 실시예의 CO 선택 산화부(34E)의 설명에 앞서, CO 선택 산화부의 내부 온도와 개질 가스내 일산화탄소 농도의 관계에 대하여 설명한다.

도 15는 백금 탄지 압루미나 펠릿을 충전한 CO 선택 산화장치에서, 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스가 공급되는 입구부에서, 일산화탄소 농도 저감반응이 행하여진 후에 배출되는 출구부에 걸쳐서, 가스내의 일산화탄소 농도를 가스가 흐르는 방향을 따라 보인 설명도이다. 여기에서는 일정한 공간 속도하에서, 이 일산화탄소 선택 산화 반응을 행하는 온도를 3단계로 변화시킨 경우에 대해 나타내고 있다. 도 15에 도시된 바와 같이, CO 선택 산화장치에 공급되는 가스내의 일산화탄소 농도는 일산화탄소

선택 산화 촉매의 작용에 의해서 점차로 저하되지만, 일산화탄소의 산화 반응이 종료한 후는 재차 일산화탄소 농도가 상승한다. 이러한 일산화탄소 농도의 상승은 기술한 바와 같이, 식 (8)에 나타난 역시프트 반응에 기인하고 있다. 여기에서, 일산화탄소 선택 산화 반응 및 역시프트 반응과 온도의 관계에 대하여 설명한다.

도 16은 도 15에 도시한 반응에 사용하는 것과 같은 CO 선택 산화부에 대하여, 일산화탄소를 포함하지 않은 모델 가스($H_2=75\%$, $CO_2=25\%$)를 공급하여, 여러가지의 촉매 온도에 대하여 출구부에서 배출되는 가스 내의 일산화탄소 농도를 조사한 결과를 나타낸다. 모델 가스는 일산화탄소를 함유하고 있지 않기 때문에, 배출되는 가스내에 포함되는 일산화탄소는 전부 역시프트 반응에 의해서 생긴 것이라고 생각할 수 있다. 도 16의 그래프에서는 촉매 온도가 높게 될에 따라 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도도 상승하고, 이 때문에, 역시프트 반응은 고온일 수록 일어나기 쉽다고 생각된다.

도 17은 도 16에서 사용하는 것과 같은 CO 선택 산화부에 대하여, 일산화탄소를 함유하고 있는 모델 가스($CO=0.5\%$, $CO_2=25\%$, $H_2=74.5\%$)를 공급하여, 여러가지 촉매 온도에 대하여 출구부에서 배출되는 가스내의 산소 잔존율을 조사한 결과를 나타낸다. 이 모델가스의 조성은 연료 전지 시스템(10E)이 구비한 개질부(32)와 동등한 개질 장치에 의해서 메탄을 개질을 행했을때에 얻어지는 개질 가스의 조성과 대략 동일한 것이다. 또한, 실험 조건을 연료 전지 시스템(10)의 운전 상태에 근접시키기 위해서, 공급하는 모델 가스에는 60℃의 버블러에 의해서 물을 부가하여, 수증기 기질에 의해서 생성된 개질 가스 상태에 모델 가스를 근접시켰다. 이 모델가스를 CO 선택 산화부로 공급할때에는 $[O_2]/[CO]$ 의 mol비가 약 30이 되는 량의 산소를 함유하고 있는 공기를 미리 혼합한 후에 CO 선택 산화부로 공급하고 있다.

여기에서, 산소 잔존율이란, $[배출\ 가스내의\ O_2\ 농도]/[공급\ 가스내의\ O_2\ 농도]$ 의 값을 나타낸다. 공급 가스내의 산소는 그 대개가 일산화탄소의 산화 반응에 사용되기 때문에, 산소 잔존율을 구함으로써 일산화탄소 선택 산화 반응의 활성을 알 수 있다. 도 17에 도시된 바와 같이, 산소 잔존율은 촉매 온도가 높게 될 수록 저감하고 있고, 이 때문에, 일산화탄소의 산화활성은 고온일수록 높게 된다고 생각할 수 있다.

이상 설명한 바와 같이, 역시프트 반응도 일산화탄소 선택 산화 반응도 동시에 촉매 온도가 높을 수록 활성이 상승하고, 또한, CO 선택 산화부의 통상의 운전 온도에서는 역시프트 반응과 비교하여 일산화탄소 선택 산화 반응속이 훨씬 반응 속도가 빠르기 때문에, 도 15에 도시된 결과를 얻을 수 있게 된다. 즉, CO 선택 산화부의 내부 온도가 높을 수록 일산화탄소의 선택 산화 반응이 빠르게 종료되고, 일산화탄소의 산화 반응이 종료되어 산소의 사용이 다된 후는 CO 선택 산화부의 내부 온도가 높을수록 역시프트 반응에 의해 많은 일산화탄소가 생성된다. 따라서, CO 선택 산화 장치의 내부 온도가 낮을 수록 일산화탄소의 산화 반응이 종료하는 위치가 출구로 되고, 온도가 높을수록 일산화탄소의 산화 반응이 종료하는 위치가 입구로 된다.

제6 실시예의 CO 선택 산화부(34E)는 상기된 성질을 이용하여, 공급된 가스량에 따라 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 제어함으로써, 일산화탄소의 산화 반응이 종료하는 위치를 출구부에 근접시켜, 산화되지 않고 남아있던 일산화탄소량 및 역시프트 반응으로 생긴 일산화탄소량을 억제하는 구성으로 되어 있다. 도 18은 제6 실시예의 CO 선택 산화부(34E)와 같은 구성을 가지고 있는 CO 선택 산화부에 대하여 상기 일산화탄소를 함유하고 있는 모델 가스를 공급할때, 공급하는 가스량을 바꾸고, 일산화탄소의 산화 반응이 종료하는 위치가 마치 CO 선택 산화부의 출구부 부근을 되었을때의 촉매 온도를 조사한 결과이다. 본 실시예의 연료 전지 시스템(10)은 그 제어부(70)에 도 18에 도시된 결과를 저장하고 있고, 이것에 근거하여, 공급되는 가스량에 따라 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 승감시키고 있다. 이하에, CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 제어할때에 행해지는 동작에 대하여 설명한다. 도 19은 CO 선택 산화부(34E)의 내부온도를 제어할때에 실행되는 촉매 온도 제어처리 루틴을 보인 흐름도이다.

제6 실시예의 연료 개질 장치(30)의 운전이 개시되면, 제어부(70)에서, 도 19에 도시된 촉매량 제어 처리 루틴이 소정시간마다 실행되어, CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도가 공급되는 개질 가스량에 적합하도록 제어된다. 여기에서는 본 루틴은 100msec 마다 실행하기로 하였다.

본 루틴이 실행되면 CPU(72)는 먼저 가스 유량 센서(37)에 의해 검출된 개질 가스 유량을 판독한다(스텝 S300). 다음에, 판독된 가스 유량에 대응하는 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 산출한다(스텝 S310). 기술된 바와 같이, ROM(74)에는 이미, 도 18에 도시된 가스 유량과 촉매 온도의 관계가 저장되어 있기 때문에, 이것을 참조함으로써 가스 유량에 알맞은 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 구하게 된다.

CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도가 산출되면, 다음에, 구한 CO 선택 산화부(34E)에 대응하는 밸브(168)의 개방 상태를 산출한다(스텝 S320). 기술된 바와 같이, CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도는 제1분기로(16)를 경유하는 메탄을 및 홀로 이루어진 원연료의 유량에 의해서 조절되기 때문에, 스텝 S320에서는 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도가 스텝 S310에서 구한 온도로 되었을때의 원연료의 유량에 대응하는 밸브(168)의 개방 상태가 구해진다. 스텝 S320에서 밸브(168)의 개방상태를 구하면, 이것을 현재의 밸브(168)의 개방상태와 비교하여 편차를 산출하며(스텝 S330), 또한, 밸브(168)의 개방상태를 이 편차분만큼 증감하기 위해 요하는 밸브(168)의 구동량을 산출한다(스텝 S340). 여기에서, 스텝 S340에서 산출한 구동량에 대응하는 구동 신호를 밸브(168)에 대하여 출력하여(스텝 S350), 본 루틴이 종료되지만, 이와 같이 밸브(168)를 구동함으로써, CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도는 스텝 S310에서 산출된 온도로 된다.

상기와 같이 구성된 제6 실시예의 CO 선택 산화부(34E)에 의하면, 공급되는 개질 가스 유량에 따라 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 승감시켜, CO 선택 산화부(34E)의 출구부 부근에서 일산화탄소 선택 산화 반응이 종료하도록 제어하기 위해서, 일산화탄소의 산화 반응을 충분히 행할 수 있음과 동시에 역시프트 반응을 억제할 수 있어, 연료 가스내의 일산화탄소 농도를 충분히 저감할 수 있다.

또한, 상술한 제1 내지 제6 실시예에서는 가스 유량 센서(37)가 검출한 개질 가스 유량을 기초로 일산화탄소 선택 산화 촉매량 또는 촉매온도를 제어하는 구성으로 하였지만, 실제로는 배출되는 가스내의 일산화

화탄소 농도는 공급되는 가스 유량 뿐만 아니라 공급되는 가스내의 일산화탄소 농도의 영향을 받는다. 즉, 공급되는 가스내의 일산화탄소의 절대치에 의해 최적의 촉매량 및 촉매 온도가 정해진다.

따라서, 설정되는 연료 전지 시스템의 운전 조건에서, 부하의 변동 등에 따라 개질부(32)로부터 공급되는 개질 가스내의 일산화탄소 농도가 변동하는 것이 예상되는 경우에는 가스 유량 센서(37)가 검출한 개질 가스 유량의 값을 더하여, 일산화탄소 센서(40)가 검출한 개질 가스내의 일산화탄소 농도에 근거하여 상기 제어를 행하는 것이 바람직하다. 물론, 개질 가스내의 일산화탄소 농도의 변동이 허용 가능한 범위이면, 개질 가스 유량만을 기초로 제어를 행하면 무방하다.

상기 제6실시예에서는 공급되는 개질 가스 유량에 따라 CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 제어하였지만, 공급되는 개질 가스를 대신하여, CO 선택 산화부 내부의 일산화탄소의 농도 변화에 대응하여 CO 선택 산화부의 내부 온도를 제어해도 무방하다. 이러한 구성을 제7실시예로서 이하에 예시한다. 도 20은 제7실시예의 CO 선택 산화부(34F)의 구성을 보인 설명도이다. 이 CO 선택 산화부(34F)는 기술한 제1실시예와 같은 구성을 가지고 있는 연료 전지 시스템(10F)에 구비되어 있고, 연료 전지 시스템에 관한 상세한 설명은 생략한다.

CO 선택 산화부(34F)는 백금촉매 탄지 알루미늄나 펠릿을 충전한 반응실(91)을 가지고 있고, 그 내부에는 일산화탄소 센서(92, 93)를 구비하고 있다. 이 일산화탄소 센서(92, 93)는 기술한 일산화탄소 센서(40)와 같은 구성을 가지고 있고, CO 선택 산화부(34)내를 통과하는 개질 가스를 기술한 센서내의 전극(42)측으로 공급함으로써, 개질 가스내의 각각의 설치된 위치에서의 일산화탄소 농도를 측정하고 있다. 여기에서, 일산화탄소 센서(93)는 반응실(91)의 출구부에 장착되어 있고, 일산화탄소 센서(92)는 이것보다도 입구부측에 마련되어 있다.

여기에서, 반응실(91)의 출구부에 설치된 일산화탄소 센서(93)에 의해, CO 선택 산화부(34F)에서 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도를 알 수 있지만, 이 결과만으로는 배출되는 가스의 일산화탄소 농도가 높은 경우에, 이것이 일산화탄소의 산화 반응의 부족에 의한 것인지 산화 반응 종료 후의 역시프트 반응에 의한 것인지 판단할 수 없다. 본 실시예의 CO 선택 산화부(34F)에서는 반응실(91)의 출구부 외에 이미 한곳에 일산화탄소 센서를 설치함으로써, 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도가 높은 경우에 일산화탄소의 산화 반응 부족에 의한 것인지 역시프트 반응에 의한 것인지를 판단할 가능하게 하고 있다. 즉, 일산화탄소 센서(92)의 값이 출구부보다도 큰 경우에는 일산화탄소 농도는 출구부를 향해 저감되기 때문에 일산화탄소 산화 반응이 부족하다고 생각된다. 반대로, 일산화탄소 센서(92)의 값이 출구부보다도 작은 경우에는 일산화탄소 농도는 출구부를 향해 증가되기 때문에, 배출되는 가스내의 일산화탄소는 역시프트 반응에 기인된다고 생각된다. 일산화탄소 산화 반응이 부족한 경우에는 반응실(91)의 온도를 상승시키는 제어를 행하고, 역시프트 반응이 진행되고 있는 경우에는 반응실(91)의 온도를 저하시키는 제어를 행한다. 이에 따라, 반응실(91)의 출구부 부근에서 일산화탄소 산화 반응이 종료하는 조건에 근접시키는 것이 가능하게 된다.

이하에, 반응실(91)을 통과하는 개질 가스내의 일산화탄소의 농도의 변화를 기초로, CO 선택 산화부(34F) 내부의 온도를 제어할때의 동작에 대하여 설명한다.

도 21은 CO 선택 산화부(34F)의 내부 온도를 제어할때에 실행되는 촉매 온도 제어 처리 루틴을 보인 흐름도이다.

제7실시예의 연료 개질 장치(30)의 운전이 개시되면, 제어부(70)에서, 도 21에 도시된 촉매량 제어처리 루틴이 소정시간마다 실행되며, 개질 가스내의 일산화탄소 농도가 충분히 저감되도록 CO 선택 산화부(34F)의 내부 온도가 제어된다.

여기에서 본 루틴은 100msec마다 실행하였다.

본 루틴이 실행되면, CPU(72)은 우선, 일산화탄소 센서(92, 93)에 의해 검출된 개질 가스내의 일산화탄소 농도의 값(D1, D2)을 판독한다(스텝 S400). 다음에, 판독한 일산화탄소 농도 중, 반응실(91)의 출구부의 농도인 D2를 미리 설정해 둔 기준치(D0)와 비교한다(스텝 S410). D2의 값이 D0의 값보다도 작은 경우에는 현재의 반응실(91)의 온도로 충분히 일산화탄소의 저감이 행해지고 있다고 판단되어 본 루틴이 종료된다.

스텝 S410에서, D2의 값이 D0의 값보다도 큰 경우에는 계속해서 D2의 값과 D1의 값의 비교를 행한다(스텝 S420). D2의 값 보다도 D1의 값이 큰 경우에는 반응실(91)에서 진행되는 일산화탄소의 산화 반응이 부족하다고 판단되기 때문에, 밸브(168)의 개방 상태가 $\Delta S2$ 저감하도록 구동 신호를 밸브(168)에 대하여 출력한다(스텝 S440). 이에 따라, CO 선택 산화부(34F)의 주위를 순환하여 열교환을 행하는 원연료의 유량이 저감되기 때문에, 반응실(91)의 온도는 소정량만 상승한다.

한편, D2의 값보다도 D1의 값이 작은 경우에는 반응실(91)에서 과잉의 역시프트 반응이 진행되고 있다고 판단되기 때문에, 밸브(168)의 개방 상태가 $\Delta S1$ 증가하도록 구동 신호를 밸브(168)에 대하여 출력한다(스텝 S430). 이에 따라, CO 선택 산화부(34F)의 주위를 순환하여 열교환을 행하는 원연료의 유량이 증가하기 때문에, 반응실(91)의 온도는 소정량 저하한다.

밸브(168)에 구동 신호를 출력함으로써, CO 선택 산화부(34E)의 내부 온도를 승감시키면, 다음에, 다시 일산화탄소 센서(92, 93)에 의해 검출된 개질 가스내의 일산화탄소 농도의 값(D1, D2)을 판독한다(스텝 S450). 여기에서 또 한번 D2의 값을 기준치(D0)와 비교한다(스텝 S460). D2의 값이 기준치(D0) 이하이면, 반응실(91)의 내부에 충분히 일산화탄소 농도를 저감 가능한 온도가 된 것으로 판단하여 본 루틴을 종료한다.

스텝 S460에서, D2의 값이 기준치(D0)를 상회하는 경우에는 스텝 S420으로 되돌아가 D1의 값과 D2의 값을 비교하여, 그 결과에 따라 밸브(168)에 대하여 구동 신호를 출력하고, D2의 값이 기준치(D0)를 하회(下回)하도록 제어한다.

또한, 상기된 설명에서는 반응실(91)의 온도를 승감시킬때에 밸브(168)의 개방 상태를 $\Delta S1$ 및 $\Delta S2$ 씩

증감하는 구성으로 하였지만, 이 같은 원연료의 유량변화에 대한 반응실(91)의 내부 온도의 반응성을 기초로, 원연료의 유량이 변화하고 나서 실제로 반응실(91)의 내부 온도가 변화할때까지의 지연 시간 등에 따라 정하기로 한다. 본 실시예에서는 밸브(168)의 개방 상태를 $\Delta S1$ 및 $\Delta S2$ 씩 증감함으로써, 반응실(91)의 내부 온도가 약 5°C씩 증감하도록 $\Delta S1$ 및 $\Delta S2$ 의 값을 정하였다.

상기와 같이 구성된 제7실시예의 CO 선택 산화부(34F)에 의하면, CO 선택 산화부(34F)에서 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도가 충분히 저감되지 않은 경우에, 반응실(91) 내부에서의 일산화탄소 농도의 저감 상태에 따라 CO 선택 산화부(34F)의 내부 온도를 승강시키기 위해서, CO 선택 산화부(34F)의 내부 온도를 빠르게 바람직한 온도로 하여, 반응실(91)의 출구부 부근에서 일산화탄소의 산화 반응이 종료하도록 제어할 수 있다. 따라서, CO 선택 산화부(34F)에서 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도를 매우 낮게 할 수 있다.

제7실시예의 CO 선택 산화부(34F)에서는 일산화탄소 센서를 출구부와 이것보다 상류부의 2곳에 설치하였지만, 복수의 일산화탄소 센서를 다른 장소에 설치해도 된다. 즉, 임의의 여러곳에서 일산화탄소 농도를 측정하는 것으로 반응실 내부에서의 일산화탄소 농도 변화의 경사를 알 수 있고, 이에 따라 일산화탄소의 저감상태와 동시에 출구부 농도를 예측하는 것이 가능하게 되며, 그 결과에 따라 상기 실시예와 같이 CO 선택 산화부 내부의 온도 제어를 할 수 있다. 또, 본 실시예와 같이, 일산화탄소 센서를 설치하는 장소 중, 한곳을 출구부로 하면, CO 선택 산화부에서 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도를 직접 알 수 있기 때문에 보다 정밀도가 높은 제어를 행할 수 있다.

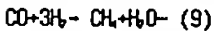
이상 설명한 제1 내지 제7실시예의 CO 선택 산화부에서는 일산화탄소 선택 산화 촉매로서 백금 촉매를 사용하였지만, 충분한 일산화탄소 선택 산화 촉매 활성을 가지고 있고 있으면 다른 종류의 촉매를 사용해도 된다. 예컨대, 백금 외에, 루테튬, 파라듐, 로듐, 금 등, 니켈 등의 금속을 사용할 수 있다. 이들의 촉매로부터, 1종류 혹은 2종류 이상을 선택하여, 소정의 탄체에 탄지시켜 이용한다. 탄체로서는 상기 실시예에서 사용하는 알루미늄나 외에, 지르코니아, 산화철, 산화아연, 산화티타늄, 산화코발트, 제올라이트, 산화구소, 산화주석, 수산화마그네슘 등을, 1종류 혹은 2종류 이상을 조합하여 사용할 수 있다. 각각, 선택한 촉매 금속 및 탄체의 조합에 따라 알맞은 반응온도가 정해진다.

상기 제1 내지 제7실시예에서는 촉매량 및 촉매 온도를 조절함으로써, CO 선택 산화부의 출구부 부근에서 일산화탄소 선택 산화 반응이 종료하도록 제어를 행하고, 역시프트 반응의 진행을 억제하는 구성으로 하였지만, 역시프트 반응에 의해 생긴 일산화탄소를 소비함으로써, 연료 개질 장치(30)로부터 배출되는 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 것도 가능하다. 이하에, 제8실시예에서, 개질 가스내의 일산화탄소를 메탄화함으로써 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 구성을 예시한다.

도 22는 연료 전지 시스템(106)의 구성을 예시하는 블록도이다. 연료 전지 시스템(106)은 제1실시예의 연료 전지 시스템(10)과 같은 구성을 추가하여, CO 선택 산화부(34)의 하류에 메탄화부(94)를 구비하고 있다. 메탄화부(94)는 메탄화촉매인 루테튬 촉매를 탄지한 알루미늄나 펠릿을 내부에 충전하고 있다. 제8실시예의 연료 전지 시스템(106)에서는 CO 선택 산화부(34)로부터 공급된 개질 가스는 메탄화부(94)에서 메탄화 반응에 제공되고, 일산화탄소의 메탄화를 한 뒤에 연료 가스로서 연료 전지(20)로 공급된다. 이 메탄화부(94)에 대하여 CO 선택 산화부(34)로부터 개질 가스를 공급하는 유로에는 가스 유량 센서(37B) 및 일산화탄소 센서(40B)가 마련되어 있다. 이들은 CO 선택 산화부(34F)(34)의 상류에 설치된 가스 유량 센서(37) 및 일산화탄소 센서(40)와 같은 구조를 가지고 있고, 검출 신호를 제어부(70)에 입력가능하게 되어 있다.

메탄화부(94)는 CO 선택 산화부(34)와 같이, 그 외주부에 메탄올 및 물로 이루어진 원연료가 흐르는 유로를 구비하고 있다. 이 유로는 원연료 공급로(17)로부터 제1분기로(16)가 분기되는 것과 같은 위치로부터 분기되는 제2분기로(19)에 의해 형성되어 있다. 메탄화부(94)에서 진행되는 일산화탄소의 메탄화 반응은 발열 반응이지만, 메탄화부(94)에서는 CO 선택 산화부(34)와 같이 원연료를 순환시킴으로써 내부를 냉각하여, 메탄화부(94)의 내부 온도를 메탄화 반응에 알맞은 온도 범위에 유지하고 있다. 원연료 공급로(17)로부터 분기되는 제2분기로(19)는 밸브(198)를 가지고 있고, 이 밸브의 개방상태를 제어함으로써 원연료의 유량을 증감하고 있고, 원연료의 유량을 증감하는 것으로 메탄화부(94)의 내부 온도가 조절가능하게 되어 있다.

여기에서 우선, 메탄화부(94)내에서 진행되는 메탄화 반응에 대하여 설명한다. 메탄화부(94) 내에서는 이하의 식(9)에 나타난 메탄화 반응에 의해서 일산화탄소의 메탄화가 행해진다.



도 23에는 모델가스를 사용하여 메탄화 반응과 온도의 관계를 조사한 결과가 도시되어 있다. 메탄화부(94)와 같은 구조의 메탄화 장치(촉매용량 10ml)에 대하여, 모델가스(H_2 가스내 CO 농도 1000ppm)를 공간 속도 5000h⁻¹로서 공급하여, 메탄화 장치에서 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도 및 메탄 농도를 여러가지의 촉매 온도에 대하여 조사한 것이다. 이 결과로부터, 식(9)에 나타난 메탄화 반응은 촉매 온도가 높을 수록 활성이 상승하는 것을 알 수 있다. 또, 실제의 메탄화부(94)에서는 식(9)에 나타난 일산화탄소의 메탄화 반응에 추가하여, 이하에 나타난 식(10)의 이산화탄소의 메탄화 반응도 진행된다.



이 이산화탄소의 메탄화 반응도 또한 고온일 수록 활성이 상승하지만, 이들의 메탄화 반응이 발생하면 메탄의 생성과 함께 개질 가스내의 수소가 소비된다.

따라서, 연료 전지(20)로 공급하는 연료 가스내의 수소 분압의 저하를 억제하기 위해서는 메탄화촉매의 온도를, 일산화탄소를 충분히 메탄화할 수 있는 범위에서, 가능한한 낮게 설정하는 것이 바람직하다. 도 24는 일산화탄소 농도가 소정의 범위내에서 변화할때의, 일산화탄소를 충분히 메탄화 가능한 것으로서 수소 분압의 저하가 허용 범위로 되는 촉매온도의 한계치(최적치)를 보인 그래프이다. 제8실시예의 연료

전지 시스템(106)에는 제어부(70)에, 도 24에 보인 정보가 저장되어 있다.

실제로는 상기 촉매 온도의 최적치는 공급되는 개질 가스내의 일산화탄소 농도 뿐만 아니라 개질 가스 유량에 의해서도 변하기 때문에, 제어부(70)는 예측되는 운전조건하에서, 개질 가스내의 일산화탄소 농도 및 개질 가스 유량의 전 범위에 걸쳐서, 상기 촉매 온도의 최적치를 맵으로서 저장하고 있다. 메탄화부(94)의 내부 온도를 제어할 때에는 기술한 가스 유량센서(37B) 및 일산화탄소 센서(40B)로부터 입력한 검출 신호와, 상기 촉매온도의 최적치의 맵을 기초로 메탄화부(94)의 내부 온도를 결정한다.

또한, 백금 촉매를 충전한 CO 선택 산화부(34)에서의 일산화탄소 선택 산화 반응의 최적 온도 범위는 100 내지 160℃이고, 이 온도 범위는 도 23에 도시된 메탄화 촉매가 유효하게 작용하는 온도 범위에 포함된다. 따라서, 발열 반응이 진행되는 메탄화부(94)에서는 기술된 원연료를 순환시켜 열교환을 행하는 것만으로 충분히 온도 제어를 행할 수 있다. 즉, 내부 온도를 저하시키고자 할 때에는 원연료의 유량을 증가시키어 냉각을 진행시키면 되고, 내부 온도를 상승시키고자 할 때에는 원연료의 유량을 저감시킴으로써 내부에서 진행되는 메탄화 반응으로 생기는 열량을 이용하여 내부 온도를 빠르게 상승시킬 수 있다.

다음에, 메탄화부(94)의 내부 온도를 제어할때에 행하여지는 동작에 대하여 설명한다. 도 25는 메탄화부(94)의 내부 온도를 제어할때에 실행되는 메탄화 촉매 온도 제어처리 루틴을 보인 흐름도이다.

제8실시예의 연료 개질 장치(30)의 운전이 개시되면, 제어부(70)에서, 도 25에 도시된 메탄화 촉매량 제어처리 루틴이 소정시간마다 실행되며, 메탄화부(94)의 내부 온도가 공급되는 개질 가스량 및 개질 가스내의 일산화탄소 농도에 알맞게 되도록 제어된다. 여기에서는 본 루틴은 100mscc 마다 실행하였다.

본 루틴이 실행되면, CPU(72)는 우선, 가스 유량 센서(37B)에 의해 검출된 개질 가스 유량을 읽어들이고 동시에(스텝 S500), 일산화탄소 센서(40B)에 의해 검출된 개부 가스내의 일산화탄소 농도를 판독한다(스텝 S510). 다음에, 읽어들이는 가스 유량 및 일산화탄소 농도에 대응하는 메탄화부(94)의 내부 온도를 산출한다(스텝 S520). 기술한 바와 같이, ROM(74)에는 미리, 개질 가스내의 일산화탄소 농도 및 개질 가스 유량의 전범위에 걸쳐서, 대응하는 촉매온도의 최적치가 맵으로서 저장되어 있기 때문에, 이 맵을 참조함으로써 메탄화부(94)의 내부 온도가 결정된다.

메탄화부(94)의 내부 온도가 산출되면, 다음에, 구한 메탄화부(94)의 내부 온도에 대응하는 밸브(19B)의 개방 상태를 산출한다(스텝 S530). 기술한 바와 같이, 메탄화부(94)의 내부 온도는 제2분기로(19)를 경유하는 메탄을 및, 물로 이루어진 원연료의 유량에 의해 조절되기 때문에, 스텝 S530에서는 메탄화부(94)의 내부 온도가 스텝 S520에서 구한 온도로 되었을때의 원연료의 유량에 대응하는 밸브(19B)의 개방 상태가 구해진다. 스텝 S530에서 밸브(19B)의 개방 상태를 구하면, 이것을 현재의 밸브(19B)의 개방 상태와 비교하여 편차를 산출하고(스텝 S540), 또한, 밸브(19B)의 개방 상태를 이 편차 분만큼 증감하기 위해서 필요한 밸브(19B)의 구동량을 산출한다(스텝 S550). 여기에서, 스텝 S550에서 산출한 구동량에 대응하는 구동 신호를 밸브(19B)에 대하여 출력하여(스텝 S560), 본 루틴을 종료하지만, 이와 같이 밸브(19B)를 구동함으로써, 메탄화부(94)의 내부 온도는 스텝 S520에서 산출한 온도로 된다.

이상과 같이 구성된 제8실시예의 연료 전지 시스템(106)에 의하면, CO 선택 산화부(34)에서 일산화탄소 농도를 저장한 개질 가스를 또한 메탄화부(94)로 공급하여, 개질 가스에 잔존하는 일산화탄소의 메탄화를 행하여 연료 가스로 하기 때문에, 매우 일산화탄소 농도가 낮은 연료 가스를 연료 전지로 공급할 수 있다고 하는 효과를 발휘한다. 이러한 메탄화부를 설치함으로써, CO 선택 산화부에서 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 저장할때에, 일산화탄소의 산화 반응의 부족이나 역시프트 반응의 과도한 진행에 기인하여, 개질 가스내의 일산화탄소 농도가 불충분하게 된 경우에도, 연료 가스내의 일산화탄소 농도는 충분히 낮게 할 수 있다. 또한, 메탄화부(94)를 CO 선택 산화부와는 설치함으로써, CO 선택 산화부(34)와 메탄화부(94)를 각각 따로따로 최적 온도로 제어하는 것이 가능하게 되어, 일산화탄소의 선택 산화 반응과 메탄화 반응의 양쪽을 매우 높은 효율로 행할 수 있다.

또, 본 실시예에서는 메탄화촉매인 루테늄 촉매를 알루미늄나 펄릿에 탄지시키는 구성으로 하였지만, 발집 모양 튜브 등의 기본재료면에 메탄화 촉매를 탄지시켜도 무방하다. 또한, 본 실시예의 연료 전지 시스템(106)이 구비하고 있는 CO 선택 산화부(34)는 제1실시예의 CO 선택 산화부(34)와 같은 구성으로 하였지만, 제2 내지 제7실시예 중 어느 하나의 실시예와 같은 CO 선택부와 같은 구성으로 하는 등, 다른 구성의 CO 선택 산화부를 구비해도 된다.

이상 설명한 제8실시예의 연료 전지 시스템(106)에서는 CO 선택 산화부의 하류에 메탄화부를 설치하는 구성으로 하였지만, 일산화탄소의 선택 산화 반응과 일산화탄소의 메탄화 반응을 동시에 행해도 된다. 이러한 구성을 제9실시예에서 이하에 설명한다. 도 26은 제9실시예의 CO 선택 산화부(34F)(34H)의 구성을 나타내는 설명도이다. CO 선택 산화부(34H)는 일산화탄소의 선택 산화 촉매인 백금 촉매를 탄지한 알루미늄나 펄릿과 함께, 메탄화 촉매인 루테늄 촉매를 탄지한 알루미늄나 펄릿을 내부에 충전하고 있다. 또, CO 선택 산화부(34H)는 제1실시예의 연료 전지 시스템(10)과 같은 구성을 가지고 있는 연료 전지 시스템(10H)에 구비되어 있는 것으로 한다.

기술된 바와 같이, 루테늄으로 이루어진 메탄화 촉매는 100℃ 이상으로 유효한 메탄화 활성을 나타내고, 백금으로 이루어진 일산화탄소 선택 산화 촉매는 100 내지 160℃로 최적의 온도로 되기 때문에, CO 선택 산화부(34H)에서는 제6실시예와 같은 일산화탄소의 선택 산화 반응을 위한 온도 제어를 행하는 것만으로, 동시에 메탄화 반응을 충분한 효율로 진행시킬 수 있다. 제9실시예의 CO 선택 산화부(34H)에서는 제6실시예의 CO 선택 산화부(34E)와 같이, 공급되는 개질 가스의 유량을 기초로 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도, 즉 CO 선택 산화부(34H)의 내부 온도를 결정하는 것으로 하였지만, 원리부터, 제1 내지 제5실시예와 같이, CO 선택 산화부의 반응실을 분할하여, 개질 가스 유량 등에 따라 메탄화 촉매를 혼재하는 일산화탄소 선택 산화 촉매량을 증감해도 된다. 제3 내지 제5실시예와 같이 배집 모양 튜브에 의해 반응실을 형성하는 경우에는 발집 모양 튜브의 표면에 백금과 루테늄을 소정의 비율로 탄지시킴으로써 CO 선택 산화부(34H)를 형성하면 된다.

상기와 같이 구성된 제9실시예의 CO 선택 산화부(34H)에 의하면, 일산화탄소 선택 산화 반응과 동시에

일산화탄소의 메탄화 반응을 행하기 때문에, 메탄화 반응에 의해서도 일산화탄소 농도를 저감할 수 있으며, 일산화탄소 농도가 매우 낮은 연료 가스를 얻을 수 있다.

도 26에 도시된 CO 선택 산화부(34H)는 일산화탄소 선택 산화 촉매와 메탄화 촉매를 균일하게 혼합하는 구성으로 하였지만, CO 선택 산화부의 출구부에서 메탄화 촉매의 비율을 높이는 구성도 적합하다. 도 27에는 이러한 구성의 CO 선택 산화부(34I)가 도시되어 있다. CO 선택 산화부(34I)는 CO 선택 산화부(34H)와 같이, 백금 촉매를 탄지한 알루미늄 펠릿과 루테튬 촉매를 탄지하는 알루미늄 펠릿을 충전하고 있지만, 그 출구부측일수록 루테튬 촉매를 탄지하는 알루미늄 펠릿의 비율이 높게 되어 있다.

여기에서 CO 선택 산화부(34I)는 상기된 바와 같이 촉매를 탄지한 펠릿을 반응실내에 충전하는 구성으로 하였지만, 제1 내지 제5실시예와 같이, CO 선택 산화부의 반응실을 분할하여, 각 반응실의 출구부에서 메탄화 촉매의 배율을 높여도 된다. 제3 내지 제5실시예와 같이 벌집 모양 튜브에 의해서 반응실을 형성하는 경우에는 벌집 모양 튜브의 출구부의 기판재로 표면에서, 백금보다도 루테튬을 높은 비율로 탄지시키면 된다.

이러한 구성으로 하면, 일산화탄소 선택 산화 반응의 부족에 의해서 잔존하는 일산화탄소, 또는 일산화탄소 선택 산화 반응의 종료 후에 진행되는 역시프트 반응에 의해서 생긴 일산화탄소를, 효과적으로 소비할 수 있다. 또한, CO 선택 산화부(34I)에서 메탄화 촉매는 그 출구부 부근에서 비율이 높게 되어 있기 때문에 일산화탄소 선택 산화 반응이 충분히 진행하고 있는 영역에서는 메탄화 반응의 활성은 억제되고, 메탄화 반응으로 소비되는 수소량을 억제할 수 있다.

상기 제8 및 제9실시예에서는 메탄화 촉매로서 루테튬을 사용하였지만, 니켈 등 다른 종류의 메탄화 촉매를 사용해도 된다. 또한, 일산화탄소 선택 산화 촉매도, 기술된 바와 같이 백금 이외의 촉매를 사용해도 무방하다. 특히, 일산화탄소 선택 산화활성과 메탄화 활성을 더불어 가지고 있는 촉매를 사용하는 경우에는 촉매를 2종류 준비할 필요가 없고, 일산화탄소 선택 산화 반응과 동시에 일산화탄소의 메탄화를 행하는 것이 가능해진다. 이러한 구성을 제10실시예에서 이하에 설명한다.

제10실시예의 CO 선택 산화부(34J)는 루테튬 촉매를 탄지한 알루미늄 펠릿을 내부에 충전하고 있고, 제1실시예와 같은 연료 전지 시스템(10J)이 구비되어 있다. 이 루테튬 촉매는 일산화탄소 선택 산화활성과 동시에 메탄화 활성도 가지고 있다. 이하에, 이 루테튬 촉매의 성질에 대하여 설명한다. 도 28에는 루테튬 촉매와 백금 촉매에 대하여, 일산화탄소 산화활성 및 메탄화활성을 비교한 결과가 도시되어 있다. 여기에서는 제10실시예의 CO 선택 산화부(34J)와 같이, 용적 10ml의 CO 선택 산화 장치내에 각각의 촉매를 탄지한 알루미늄 펠릿을 충전하여, 모델 가스($H_2=75\%$, $CO_2=25\%$)를 60℃의 버블러로서 가습한 뒤에, 공간 속도 5000h⁻¹로서 각각의 CO 선택 산화장치 내를 통과시켜, 배출된 가스내의 일산화탄소 및 메탄의 농도를 조사하였다.

도 28에서 알 수 있는 바와 같이, 루테튬 촉매도 백금 촉매와 함께, 촉매 온도가 높게 될수록 배출되는 가스내의 일산화탄소 농도가 상승하고, 역시프트 반응이 진행하고 있는 것을 알 수 있다. 다만, 루테튬, 촉매 쪽이 생기는 일산화탄소량은 적다. 또한, 루테튬 촉매를 이용한 경우에는 촉매 온도가 높게 될수록 배출되는 가스내의 메탄 농도가 상승하고 있고, 메탄화 반응이 진행하고 있는 것을 알 수 있다. 이때, 백금 촉매를 사용하는 경우에는 메탄의 생성은 보이지 않는다.

이상 결과로부터, 루테튬 촉매는 역시프트 반응으로 생긴 일산화탄소를 메탄화함으로써 저감할 수 있다고 생각된다. 제10 실시예의 CO 선택 산화부(34J)는 이러한 루테튬 촉매를 얻음으로써, 개질 가스내의 일산화탄소를 선택 산화하는 것과 동시에 역시프트 반응으로 생긴 일산화탄소를 메탄화하여 연료 가스내의 일산화탄소 농도의 저감을 도모하고 있다.

상기와 같이 구성된 CO 선택 산화부(34J)에 의하면, 한 종류의 촉매를 사용하는 것만으로, 개질 가스내의 일산화탄소를 선택 산화함과 동시에 메탄화하여, 일산화탄소 농도가 매우 낮은 연료 가스를 얻을 수 있다. 즉, 상기 촉매는 산화활성과 함께 메탄화 활성을 갖기 때문에, 개질 가스내의 일산화탄소는 산화 반응에 의하여 메탄화 반응에도 제공되며, 개질 가스내의 일산화탄소 농도는 효과적으로 저감된다. 또한, 일산화탄소의 선택 산화 반응이 CO 선택 산화부의 출구부 보다도 상류에서 종료한 경우에도, 그 후에 진행되는 역시프트 반응으로 생긴 일산화탄소는 메탄화 반응에 의해서 소비되기 때문에, CO 선택 산화부에서는 일산화탄소 농도가 매우 낮은 가스가 배출된다.

또, 제10 실시예의 CO 선택 산화부(34J)가 구비된 촉매와 같이, 일산화탄소 선택 산화 활성과 동시에 메탄화 활성을 가지고 있는 촉매를, 제1 내지 제5실시예의 CO 선택 산화부에 가지고 있는 구성도 적합하다. 즉, 촉매 탄지 펠릿을 충전한 반응실을 복수로 분할하거나, 반응실을 벌집 튜브로 구성하는 등, CO 선택 산화부를 다른 형상으로 형성해도, 제10실시예와 같은 효과를 얻을 수 있다.

또한, 상기 CO 선택 산화부(34J)에서는 루테튬 촉매를 사용하였지만, 일산화탄소 선택 산화활성과 함께 메탄화 활성을 가지고 있는 촉매이면, 상기 루테튬 촉매의 다른 니켈촉매 등 다른 종류의 촉매를 사용해도 된다. 여기에서, 특히 루테튬 촉매는 그 적합한 온도 범위가 100 내지 180℃이고, 이 온도 범위는 개질부에서의 개질 반응이 적합한 온도 범위 및 연료 전지에서의 전지반응이 적합한 온도 범위에 가깝다. 따라서, 메탄화 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매로서 루테튬 촉매를 이용하는 구성은 개질 가스 및 연료 가스의 온도 제어를 위한 구성을 간소화할 수 있다고 하는 이점을 가지고 있다.

이상 설명한 제8 내지 제10 실시예의 연료 개질 장치는 메탄화 활성을 가지고 있는 촉매를 구비함으로써, 역시프트 반응을 위해 일산화탄소가 생긴 경우에도 이 일산화탄소를 메탄화 반응으로 소비가능한 구성으로 하였지만, 역시프트 반응으로 생긴 일산화탄소를 산화 반응에 의해 소비하는 구성으로 하는 것도 가능하다.

즉, CO 선택 산화부로 공급하는 개질 가스에 대하여, 산화 반응에 필요한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입할때, 공급되는 개질 가스내에 포함되어 있는 일산화탄소량에 대하여, CO 선택 산화부내에서 진행되는 역시프트 반응에 의해 발생하는 일산화탄소량도 고려하여, 개질 가스에 도입하는 산화 가스량을 결정해도 된다. 이하의 제11실시예에서 이러한 구성을 구비한 CO 선택 산화부(34K)에 대하여 설명한다.

다.

제11실시예의 CO 선택 산화부(34K)는 제1실시예의 연료 전지 시스템(10)과 같은 구성을 구비하는 연료 전지 시스템(10K)에 구비되어 있으며, 시스템에 관한 상세한 설명은 생략한다. CO 선택 산화부(34K)는 도 29에 도시된 바와 같이, 백금 촉매 단지 알루미늄 펠렛이 충전되어 있는 반응실(95)을 내부에 형성하고 있다.

우선, CO 선택 산화부(34K)의 제어의 설명에 앞서, CO 선택 산화부(34K) 내에서의 일산화탄소와 산소의 관계에 대하여 설명한다. CO 선택 산화부(34K) 내에서는 일산화탄소 선택 산화 반응과 동시에 역시프트 반응이 진행되지만, 기술된 바와 같이 일산화탄소 선택 산화 반응 쪽이 역시프트 반응보다도 반응 속도가 빠르기 때문에, 산소가 모두 사용되기까지 일산화탄소 농도는 떨어진다. 일산화탄소의 선택 산화반응이 종료한 후에, CO 선택 산화부(34K)에서 배출되는 가스내에서 문제가 되는 일산화탄소는 산소가 모두 사용된 후에 진행되는 역시프트 반응에 의해 생성되는 것이다. 따라서, CO 선택 산화부로 공급하는 개질 가스에 대하여 또한 과잉의 산소를 공급하는 경우에는 CO 선택 산화부내에서 역행하는 역시프트 반응으로 생긴 일산화탄소를 모두 산화하는 것이 가능하게 된다. 제11실시예의 CO 선택 산화부(34K)는 공급되는 개질 가스량에 따라 개질 가스에 도입하는 산소량(산화 가스량)을 증감시켜, 개질 가스내에 최초로 포함되는 일산화탄소에 추가하여 역시프트 반응에 의해서 생성되는 일산화탄소를 산화함으로써, 배출하는 가스내의 일산화탄소 농도를 저감한다.

여기에서, CO 선택 산화부로 공급되는 개질 가스내에는 역시프트 반응에 관계되는 수소 및 이산화탄소가 과잉량 존재하기 때문에, 역시프트 반응의 속도는 온도가 일정하면 일정하게 된다. 하지만, CO 선택 산화부로 공급하는 개질 가스내에 도입하는 산소량을 증대시키면, 개질 가스내의 수소의 산화 반응이 활발화하여 산소가 수소의 산화를 위해 소비되게 되고, 또한, CO 선택 산화부 내부에서 개질 가스내의 산소 농도가 저하됨에 따라 일산화탄소의 선택 산화 반응은 점차로 저하된다. 이와 같이, CO 선택 산화부 내를 통과하는 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 결정하는 요인은 일정하지 않지만, CO 선택 산화부(34K)로 공급되는 개질 가스 유량에 따라 CO 선택 산화부의 출구부에서 일산화탄소 농도가 거의 제로로 되는 산소량의 최소치를, 재현성이 있는 값으로서 구할 수 있다. 본 실시예의 CO 선택 산화부(34K)는 공급하는 개질 가스 유량과, 상기한 바와 같이 일산화탄소 농도를 충분히 저감하기 위해서 필요한 최소량의 산화 가스량의 관계를 제어부(70)에 저장하고 있고 이 정보에 근거하여 개질 가스에 도입하는 산화 가스량을 결정하고, 개질 가스 내의 일산화탄소 농도의 저감을 도모하고 있다.

다음에, CO 선택 산화부(34K)의 내부 온도를 제어할때에 행해지는 조작에 대하여 설명한다. 도 30은 CO 선택 산화부(34K)의 내부 온도를 제어할때에 실행되는 도입 산화 가스량 제어처리 루틴을 보인 흐름도이다.

제11실시예의 연료 개질 장치(30)의 운전이 개시되면, 제어부(70)에서, 도 30에 도시한 도입산화 가스량 제어처리 루틴이 소정시간마다 실행되어, 개질 가스에 도입되는 산화 가스량이, CO 선택 산화부(34K)로 공급되는 개질 가스량에 알맞게 되도록 제어된다. 여기에서는 본 루틴은 100msec마다 실행하였다.

본 루틴이 실행되면, CPU(72)는, 우선, 가스 유량 센서(37)에 의해 검출된 개질 가스 유량을 판독한다(스텝 S600). 다음에, 판독한 가스 유량에 대응하는 산화 가스량을 산출한다(스텝 S610). 기술된 바와 같이, ROM(74)에는 미리 공급되는 개질 가스 유량의 전범위에 걸쳐서, 대응하는 산화 가스량의 최적치(CO 선택 산화부(34K)의 출구부에서의 일산화탄소 농도를 거의 제로로 하는 최소치)가 저장되어 있기 때문에, 이 정보를 참조함으로써 도입하는 산화 가스량이 결정된다.

도입하는 산화 가스량이 산출되면, 다음에, 구한 산화 가스량에 대응하는 송풍기(38)의 구동상태를 산출한다(스텝 S620). 기술된 바와 같이, 개질 가스에 도입하는 산화 가스량은 송풍기(38)의 구동상태에 의해 조절되기 때문에, 스텝 S620에서는 개질 가스에 도입되는 산화 가스량이 스텝 S610에서 구한 가스량으로 되었을때의 송풍기(38)의 구동 상태가 구해진다. 스텝 S620에서 송풍기(38)의 구동상태를 구하면, 이것을 현재의 송풍기(38)의 구동 상태와 비교하여 편차를 산출하고(스텝 S630), 또한, 송풍기(38)의 구동 상태를 이 편차분량만큼 증감하기 위해 필요한 송풍기(38)의 구동량을 산출한다(스텝 S640). 여기에서, 스텝 S640에서 산출한 구동량에 대응하는 구동 신호를 송풍기(38)에 대하여 출력하여(스텝 S650), 본 루틴을 종료하지만, 이와 같이 송풍기(38)를 구동함으로써, 개질 가스에 도입되는 산화 가스량은 스텝 S610에서 산출한 가스량으로 된다. 또, 상기 설명에서는 산화 가스량을 결정할때에 개질 가스 유량만을 기초로 결정하였지만, 공급되는 개질 가스내의 일산화탄소 농도가 소정량 이상 변동하는 것이 예상되는 경우에는 개질 가스의 유량에 첨가하여 개질 가스내의 일산화탄소 농도도 고려하여 도입하는 산화 가스량을 결정하는 것이 바람직하다.

상기와 같이 구성된 제11실시예의 연료 전지 시스템(10K)에 의하면, CO 선택 산화부(34K)내에서 진행되는 역시프트 반응에서 생긴 일산화탄소 산화 반응에 의해 소비될 수 있기 때문에, 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 매우 낮게 할 수 있다. 여기에서, 역시프트 반응에서 생긴 일산화탄소의 산화 반응은 CO 선택 산화부(34K)내에 충전된 촉매에 의해, 개질 가스내에 최초로 포함되는 일산화탄소와 같이 선택적으로 산화되기 때문에, 미리 개질 가스에 소정량의 산화 가스를 부가하여 두는 것만으로 개질 가스에서의 일산화탄소 농도를 효과적으로 저감할 수 있다.

제11실시예의 CO 선택 산화부(34K)는 도 29에 도시된 바와 같이 하나의 반응실(95)을 구비한 구조로 하였지만, 제1 내지 제5실시예의 CO 선택 산화부와 같이, 반응실을 복수로 분할한 CO 선택 산화부에 상기 구성을 적용해도 된다. 즉, 공급하는 개질 가스 유량(및 개질 가스내의 일산화탄소 농도)에 따라 촉매량을 증감하여 최적의 조건에 근접시키고, 그 상태에서는 역시프트 반응을 위해 일산화탄소가 약간 생기게 되는 경우에도, 도입하는 산화 가스량을 또한 제어함으로써 선택 산화 반응으로 소비하고, 최종적으로 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 매우 낮게 해도 무방하다.

이상의 제1 내지 제11실시예를 기초로 설명한 개질 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하기 위한 제어에서, 그 복수의 제어를 조합함으로써 개질 가스내의 일산화탄소 농도의 저감을 도모하여도 된다. 즉, 상기한 바와 같이 촉매량의 제어를 보충하기 위해서 도입하는 산화 가스량을 제어하는 것 뿐만 아니라, 촉매량과 촉매 온도와 메탄화 반응과 도입되는 산화 가스량의 제어를 복수 조합해도 된다. 각 제어 방법의

반응성(제어 후 결과가 나타날때까지의 시간)이나, 제어를 행함으로써 발생하는 수소 분압의 저하 등의 바람직하지 않은 영향의 정도 차이 등을 고려하여, 공급되는 개질 가스량의 변동량이나 개질 가스내의 일산화탄소 농도 등의 조건에 의해, 일산화탄소 농도를 저감하기 위해 제어하는 조건(촉매량인지 촉매 온도인지 등)을 선택해도 된다.

이상에서 본 발명의 실시예에 대해 설명하였지만, 본 발명은 이러한 실시예에 전혀 한정되지 않고, 본 발명의 요지를 이탈하지 않는 범위내에서 다양한 형태로 실시할 수 있음은 물론이다.

발명의 효과

내용 없음

(57) 청구의 범위

청구항 1. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 저속되어 있고;

상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소의 선택 산화 반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량을 증감하는 촉매량 제어 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 2. 제1항에 있어서, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 2개 이상의 분할된 일산화탄소 선택 산화부로 구성되어 있고;

상기 촉매량 제어 수단은, 상기 각각의 분할된 일산화탄소 선택 산화부로의 상기 수소 리치 가스의 도입 부 및/또는 일산화탄소 농도가 저감된 수소 리치 가스가 배출되는 상기 각각의 분할된 일산화탄소 선택 산화부의 출구부의 개폐 상태를 제어함으로써, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로 한 소정 개수의 상기 일산화탄소 선택 산화부에만 상기 수소 리치 가스를 공급하는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 3. 제1항에 있어서, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에는, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 작용으로 일산화탄소 농도가 저감된 수소 리치 가스를 외부로 배출하기 위한 가스 배출구가 상기 수소 리치 가스의 통과 방향을 따라 복수개 배치되어 있고;

상기 촉매량 제어 수단은 상기 가스 배출구를 전환함으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에서 상기 수소 리치 가스의 일산화탄소 농도를 저감하는데 이용되는 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 영역을 증감하는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 4. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치에 있어서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 온도에 의존하는 일산화탄소 선택 산화 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매를 구비한 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접속되어 있고;

상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 제어함으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과하는 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화 반응을, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 출구부에서 종료하는 상태에 근접 시키는 촉매 활성 제어 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 5. 제4항에 있어서, 상기 촉매 활성 제어 수단은 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로, 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과하여 종료된 시점에서 일산화탄소의 선택 산화 반응이 완료되는 조건으로서의 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 예측하는 산화 반응 온도 예측 수단과;

상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 승감시킴으로써, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 상기 산화 반응 온도 예측 수단에 의해 예측된 온도에 근접시키는 촉매 온도 제어 수단으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 6. 제4항에 있어서, 상기 촉매 활성 제어 수단은 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부의 내부에서 상기 수소 리치 가스의 통과 방향을 따라 배치된 복수의 일산화탄소 농도 센서와,

상기 복수의 일산화탄소 농도 센서가 검출한 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부 내부에서의 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도의 변화의 상태를 기초로, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 승감시키는 촉매 온도 제어 수단으로 구성되어 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 7. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록,

접속되어 있고;

일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 촉매를 가지고 있고, 상기 일산화탄소 선택 반응부에서 일산화탄소가 선택적으로 산화된 상기 수소 리치 가스를 공급받아, 상기 메탄화 촉매의 표면에 상기 공급된 수소 리치 가스를 통과시키는 메탄화 반응부를 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 8. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 장치로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접속되어 있고;

상기 일산화탄소 선택 산화 반응부는 일산화탄소 선택 산화 활성과 함께, 일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 활성을 가지고 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 9. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도저감 장치로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 상기 수소 리치 가스탕에 따라 도입하는 산화 가스 도입 수단과, 일산화탄소 선택 산화 촉매를 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 반응부가, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면을 통과할 수 있도록, 접속되어 있고;

상기 산화 가스 도입 수단은 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량 및 온도와, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부에서 상기 수소 리치 가스의 공간 속도에 관한 정보를 기초로, 상기 수소 리치 가스가 당초부터 함유되어 있는 일산화탄소에 부가하여, 상기 일산화탄소 선택 산화 반응부내에서 2차적으로 생성된 일산화탄소를 산화 가능하게 하는 산화 가스량을 산출하는 산화 가스량 산출 수단과;

상기 산화 가스량 산출 수단이 산출한 산화 가스량을 기초로, 상기 수소 리치 가스에 도입하는 산화 가스량을 결정하는 도입 가스량 결정 수단을 구비하고 있는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 장치.

청구항 10. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법으로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하고;

일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시킬때에, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소량을 기초로, 상기 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도의 저감반응에 관계된 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량을 증감하는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 방법.

청구항 11. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하고 일산화탄소 농도 저감 방법으로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하고;

일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성으로서 온도에 의존하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시킬때에, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매의 온도를 제어함으로써, 상기 수소 리치 가스가 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매를 통과하여 종료되었을때에, 상기 수소 리치 가스에서 진행되는 일산화탄소 선택 산화 반응의 상태를 반응 종료 상태에 근접시키는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 방법.

청구항 12. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법으로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하고;

일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화 촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시킴과 동시에;

일산화탄소를 메탄화하는 활성을 가지고 있는 메탄화 촉매의 표면에, 상기 일산화탄소 선택 촉매에 의해 일산화탄소가 선택적으로 산화된 상기 수소 리치 가스를 통과시키는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 방법.

청구항 13. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하는 일산화탄소 농도 저감 방법으로서,

상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 도입하고;

일산화탄소를 선택적으로 산화하는 일산화탄소 선택 산화 활성과, 일산화탄소를 메탄화하는 메탄화 활성이 혼재하는 촉매부의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시키는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 방법.

청구항 14. 일산화탄소를 함유하고 있는 수소 리치 가스내의 일산화탄소 농도를 저감하고 일산화탄소 농도 저감 방법으로서,

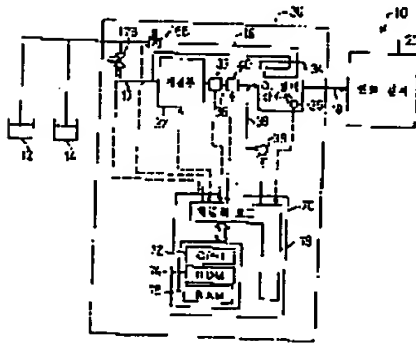
상기 수소 리치 가스에, 일산화탄소를 산화하기 위한 산소를 함유하고 있는 산화 가스를 상기 수소 리치 가스탕에 따라 도입하고, 일산화탄소를 선택적으로 산화하는 활성을 가지고 있는 일산화탄소 선택 산화

촉매의 표면에, 상기 산화 가스가 도입된 상기 수소 리치 가스를 통과시킬때에, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매량 및 온도와, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매 표면을 통과할때의 상기 수소 리치 가스의 공간 속도에 관한 정보를 기초로, 상기 수소 리치 가스가 당초부터 함유 되어 있는 일산화탄소에 부가하여, 상기 일산화탄소 선택 산화 촉매하에서 2차적으로 생성되는 일산화탄소를 산화가능하게 하는 산화 가스량을 산출하고;

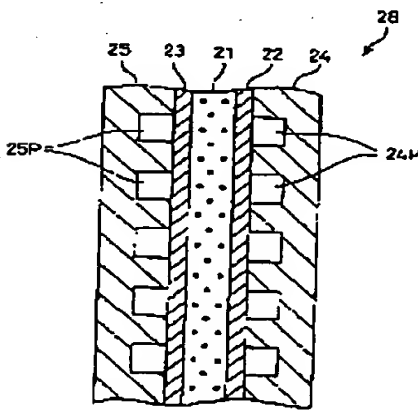
상기 산출된 산화 가스량을 기초로, 상기 수소 리치 가스에 도입된 산화 가스량을 결정하는 것을 특징으로 하는 일산화탄소 농도 저감 방법.

도면

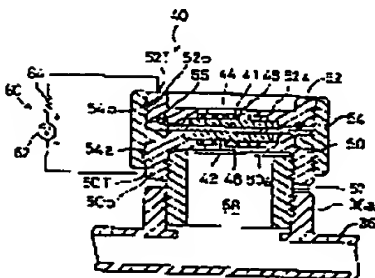
도면1



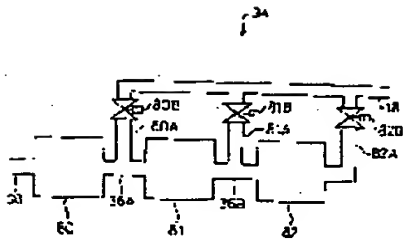
도면2



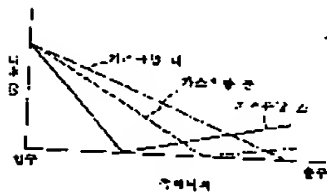
도면3



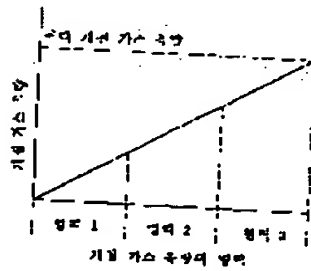
도면4



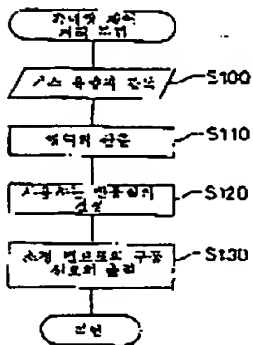
도면5



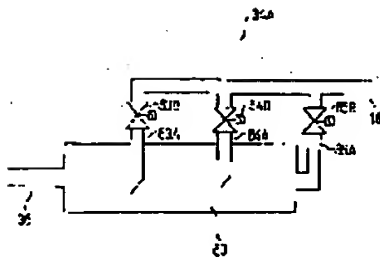
도면6



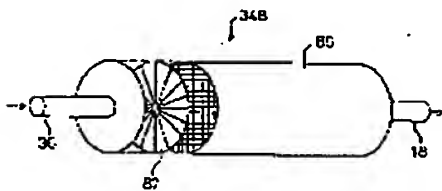
도면7



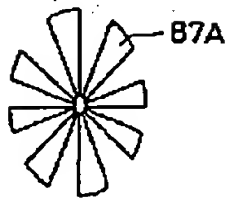
도면 8



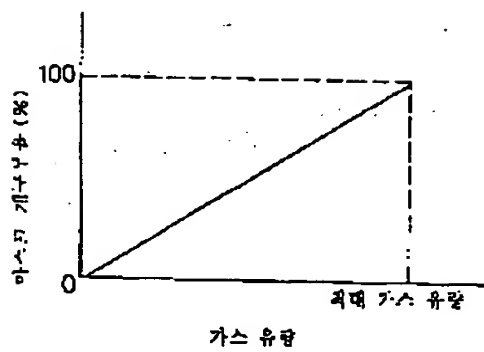
도면 9



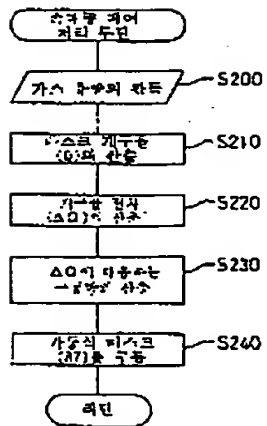
도면 10



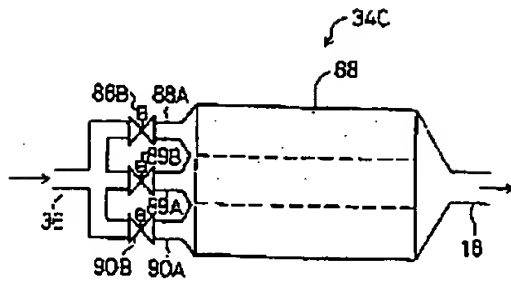
도면 11



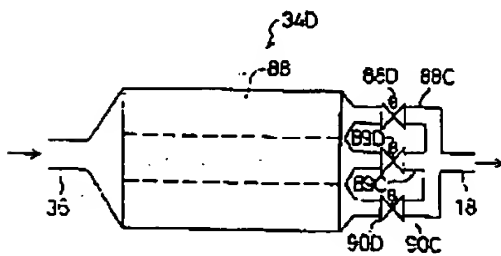
도면12



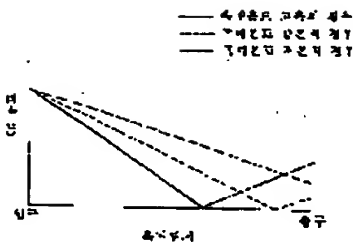
도면13



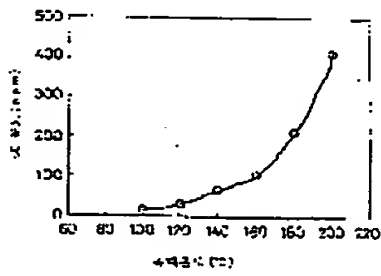
도면14



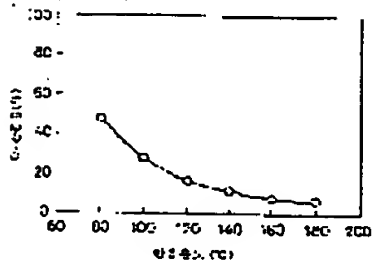
도면15



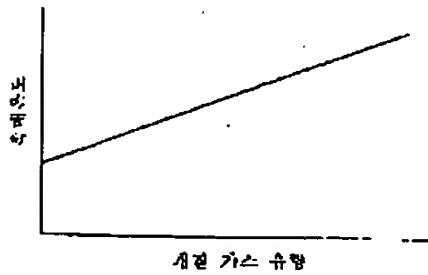
도면16



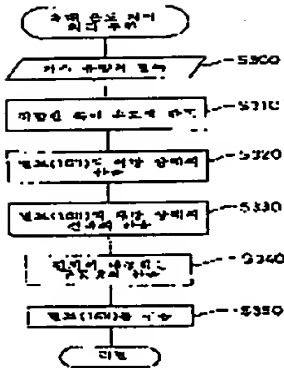
도면17



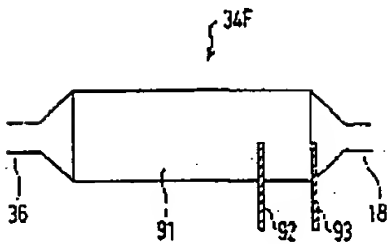
도면18



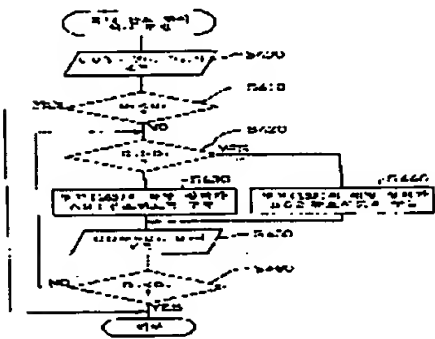
도면19



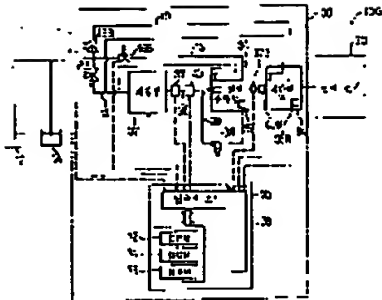
도면20



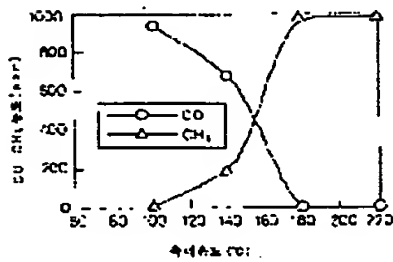
도면21



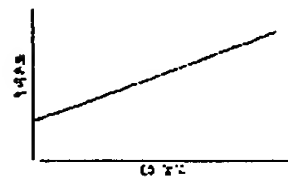
도 B22



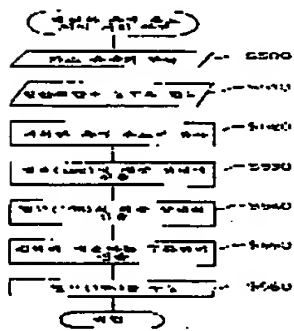
도 B23



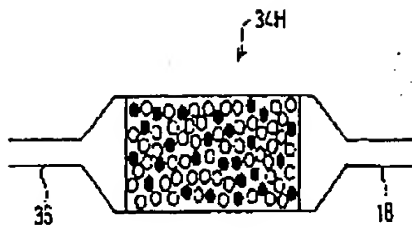
도 B24



도 B25

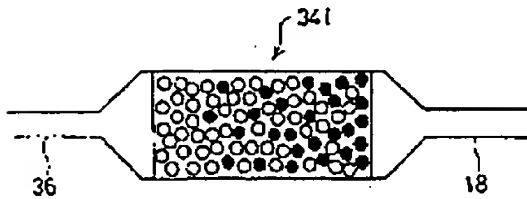


도면26



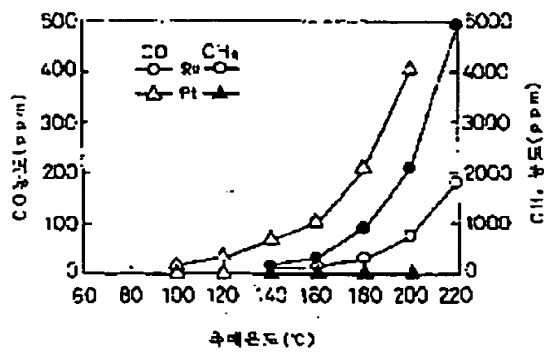
○ CO 선택 산화 촉매
● CO 메탄화 촉매

도면27

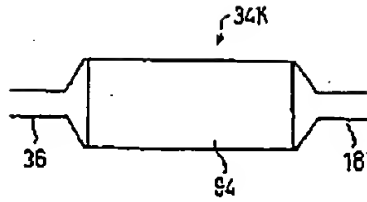


○ CO 선택 산화 촉매
● CO 메탄화 촉매

도면28



도 2128



도 2130

